

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE
ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRUNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRASSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFE-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI-NEAPEL

Herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 76

1931

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des 76. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im November 1930.)

	Seite
<i>E. Brandenberger</i> (Zürich), Auswahlregeln, erzeugende Operationen und zugehörige Punktmannigfaltigkeiten der Kristallstrukturen. (Mit 2 Textfiguren)	1
<i>Fr. Schwietering</i> (Celle), Die Methode der Totalreflexion für eine beliebig orientierte Kristallfläche	87
<i>C. Dunbar</i> (Manchester) and <i>F. Machatschki</i> (Graz), Structure of Danburite, $CaB_2Si_2O_8$. (With 6 figures)	133
<i>Harold E. Buckley</i> (Manchester), Habit-Variation in Crystals of Barium and Lead Nitrates. (With 10 figures and 8 plates)	147
<i>Jiří Novák</i> (Brno, RČS.), Künstliche Ätzfiguren des α -Schwefels. (Mit 5 Textfiguren und 1 Tafel)	169
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>J. Hengstenberg</i> und <i>R. Kuhn</i> , Notiz über eine röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung des Methylbixins. (Mit 3 Textfiguren) . .	174
<i>Referate III</i>	R. 120

Heft 3. (Ausgegeben im Dezember 1930.)

<i>A. L. Patterson</i> (New York), Methods in Crystal Analysis: I. Fourier Series and the Interpretation of X-ray Data.	177
<i>A. L. Patterson</i> (New York), Methods in Crystal Analysis: II. The Enhancement Principle and the Fourier Series of Certain Types of Function. (With 1 figure)	187
<i>B. E. Warren</i> (Cambridge, Massachusetts, U. S. A.) and <i>W. Lawrence Bragg</i> (Manchester), The Structure of Chrysotile $H_4Mg_3Si_2O_{10}$. (With 3 figures)	201
<i>W. W. Jackson</i> and <i>J. West</i> (Manchester), The Crystal Structure of Muscovite — $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. With 8 figures	211
<i>Nobuyuki Kato</i> (Yokohama, Japan), X-ray Investigations on Copper-Arsenic Alloys	228
<i>Paul Niggli</i> (Zürich), Stereochemie der Kristallverbindungen. IV. Die Atomabstände in den Kristallen. (Mit 1 Textfigur).	235
<i>J. Leonhardt</i> (Kiel), Anwendung der Zylinderprojektion bei der Lösung kristallographischer Aufgaben. (Mit 5 Textfiguren und 1 Tafel)	252
<i>O. Kratky</i> (Berlin-Dahlem), Über die Untersuchung von mikroskopischen Kristallen mit Röntgenstrahlen. II. Mitteilung. Die Ausbildung der Mikrokonvergenzmethode. (Mit 10 Textfiguren)	261
<i>F. Laves</i> (Göttingen), Ebenenteilung in Wirkungsbereiche. (Mit 10 Textfiguren)	277
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.</i>	
<i>J. H. Clouse</i> (Chicago), On the Crystal Structure of Calcium Chromate, $CaCrO_4$	285
Mitteilung zu einer Arbeit von <i>H. Feng</i> über Boracite	286
<i>Druckfehlerberichtigung</i>	286
<i>Bücherbesprechungen</i>	287

Heft 4/5. (Ausgegeben im Februar 1931.)

Seite

W. H. Zachariasen (Chicago), The Crystalline Structure of Hambergite. $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$. (With 5 figures)	289
Walter Theilacker (Karlsruhe), Über den Kristallbau des Guanidoniumchlorids	303
Eugen Stoicovici (Cluj, Klausenburg, Rumänien, z. Z. Berlin), Salzsäure als Ätzmittel für Bleiglanz. (Mit 1 Textfigur und 6 Figuren auf 1 Tafel)	310
A. Ehringhaus (Göttingen), Drehbare Kompensatoren aus Kombinationsplatten doppelbrechender Kristalle. (Mit 1 Textfigur)	315
E. Brandenberger (Zürich), Die Kristallstruktur von Koppit. (Mit 5 Textfiguren)	322
H. zur Strassen (Frankfurt a. M.), Systematik und Volumengesetze der gleichflächigen Polyeder. Ein Beitrag zur Kristallgeometrie. (Mit 2 Textfiguren)	335
O. Mügge (Göttingen), Translationen an einigen künstlichen Kristallen. (Mit 3 Textfiguren)	359
K. Schloßmacher (Königsberg i. Pr.), Absorption und Lichtbrechung der braunen Spinelle von Ceylon. (Mit 3 Textfiguren)	370
K. Schloßmacher und Irmg. Meyer (Königsberg i. Pr.), Die farbgebende Substanz der natürlichen roten, blauen, braunen und violetten Spinelle von Ceylon	377
Georg Kalb (Köln), Zur Kristallmorphologie der Zinkblende unter besonderer Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen. (Mit 15 Textfiguren)	386
M. Berek (Wetzlar), Das Problem der quantitativen Mikroskopie der Erzminerale und seine Lösung. Zugleich ein Beitrag zu den Erscheinungen der Reflexion des Lichts an anisotropen absorbierenden Kristallen.) Mit 11 Textfiguren)	396
Giorgio Renato Levi e Antonio Scherillo (Milano), Ricerche cristallografiche sui sali dell'acido cloroso. (Con 14 figure)	431
Bericht der Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft 1930 in Königsberg	453
F. Laves (Göttingen), Ebenenteilung, Raumteilung und Koordinationszahl	453
G. Menzer (Berlin), Die Kristallstruktur des Eulytins	454
C. A. Schusterius (Berlin-Dahlem), Bestimmung der Dimension der ClO_4 -Gruppe in Perchloraten	455
H. Seifert (Berlin), Über Struktur und Aufwachsungen von Salzen des Typus $R^i\text{PF}_6$	455
A. Johnsen (Berlin), Neue Eigentümlichkeiten des Sylvins	456
L. Göbel (Berlin), Radioaktive Zersetzungserscheinungen am Flußspat	457
E. Baier (Tübingen), Optik der Edelopale	458
Fr. Buschendorf (Clausthal), Genetische und kristallographische Betrachtungen über einige rezente Barytbildungen	460
W. Kunitz (Halle a. S.), Die Mineralsukzessionen im pneumatolytisch-hydrothermalen Gebiet	462
C. H. Edelman (Amsterdam), Mineralogische Untersuchungen von Sedimentgesteinen	463
F. Bernauer (Berlin-Charlottenburg), Vulkankundliches von den Liparischen Inseln	465

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

	Seite
Eduard Hertel und Georg H. Römer (Bonn), Die Kristallstruktur des <i>p</i> -Nitrostilbens. (Mit 1 Textfigur)	467
A. Schubnikow (Leningrad), Über die Symmetrie der Kristalle von Kaliumdichromat. (Mit 6 Textfiguren)	469
Harald Perlitz (Tartu), Eine tabellarische Übersicht der Verteilung der Kristallstrukturtypen der Elemente im langperiodischen System . .	473
F. Machatschki (Tübingen), Zu P. Niggli's Turmalinformel in seiner Arbeit »Stereochemie der Kristallverbindungen III«)	475
P. Niggli, Bemerkung zur vorstehenden Mitteilung von F. Machatschki .	476
Bücherbesprechungen	477

Heft 6. (Ausgegeben im März 1931.)

L. H. Borgström (Helsingfors), Chemismus der Skapolithe. (Mit 3 Textfiguren)	481
H. Möller (Düsseldorf), Über den Kristallbau des $B_{10}H_{14}$	500
O. Kratky (Berlin-Dahlem), Zwei neue Methoden zur eindeutigen Indizierung von Konvergenzaufnahmen. (Mit 6 Textfiguren)	517
B. Goßner und F. Mußnug (München), Die molekulare Einheit von Pyrosmalith	525
P. Maier (Bamberg), Die Chloro- und Bromostannate der Toluidine und substituierten Aniline. (Mit 13 Textfiguren)	529
Ch. Mauguin, Sur le symbolisme des groupes de répétition ou de symétrie des assemblages cristallins	542
C. Hermann (Stuttgart), Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von Ch. Mauguin	559
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
Bernhard Groß (Stuttgart), Berechnung der Coulombschen Gitterenergien für den Wurtzittyp. (Mit 1 Textfigur)	562
Radim Nováček (Prag), Dextro- und laevo-Rhamnitrihydrate, zwei enantiomorph kristallisierende Methylpentite. (Mit 4 Textfiguren)	569
Bücherbesprechungen	572
Autorenregister	575
Sachregister	576

Auswahlregeln, erzeugende Operationen und zugehörige Punktmannigfaltigkeiten der Kristallstrukturen.

Von

E. Brandenberger (Zürich).

(Mit 2 Textfiguren.)

Zusammenfassung.

§ 1. Diskussion der Auslöschungen einer allgemeinen Basisgruppe, welche auf die Unterscheidung von elementaren Auslöschungen, Kompositionsauslöschungen und Kompensationsauslöschungen führt. Die beiden ersten Gruppen von Auslöschungen sind einer allgemeinen, geometrischen Untersuchung zugänglich.

§ 2. Charakterisierung der Auslöschungsgesetze. Die Beziehungen, welche unter den Basiskoordinaten notwendig sind, damit ein Auslöschungsgesetz zustande kommt. Bestimmt rationale Koordinaten, unbestimmt rationale und irrationale Koordinaten. Zähligkeit des Auslöschungsgesetzes, sein Geltungsbereich im Indizesfeld: nach (hkl) integrale Auslöschungen, zonale und seriale Auslöschungen. Strukturtheoretische Deutung der Auslöschungen: die Frage nach den möglichen, erzeugenden Operationen.

§ 3. Die erzeugenden Operationen der elementaren Auslöschungen. Weg der systematischen Untersuchung der Symmetrieeoperationen. Darstellung der Einzelfälle nach der Anzahl zur Operation variabler Koordinaten. Die geometrischen Örter der elementaren Auslöschungen und ihre Schnitte.

§ 4. Die erzeugenden Operationen der Kompositionsauslöschungen. Geometrie der Kompositionen. Rationale Umgebung eines Punktes. Kennzeichnung der Kompositionen, die Erzeugende von Auslöschungen sind.

§ 5. Diskussion nach (hkl) integraler Auslöschungsgesetze. Mögliche Operationen. Aussagen über die Basiskoordinaten. Mögliche Lokalisierung der Streuzentren aus Zähligkeit des Auslöschungsgesetzes und Anzahl der Streuzentren im Elementarparallelepiped.

§ 6. Diskussion zonaler Auslöschungsgesetze. Leitende Zonen und ihre Beziehungen zu den Symmetrieelementen. Auslöschungen in einer Zone als Auslöschungen eines ebenen Diskontinuums betrachtet. Aussagen über die Basiskoordinaten. Frage nach der erzeugenden Operation bei bekannter Klasse oder bei bekannter Lauesymmetrie.

§ 7. Diskussion serialer Auslöschungsgesetze. Leitende Ebenenserien und ihre Beziehungen zu den Symmetrieelementen. Leitende Ebenenserien in leitenden Zonen. Auslöschungen in einer Ebenenserie als Auslöschungen eines linearen Diskontinuums betrachtet. Aussagen über die Basiskoordinaten. Frage nach der erzeugenden Operation bei bekannter Klasse oder bei bekannter Lauesymmetrie.

§ 8. Die Bestimmung der Translationsgruppe. Wahl der Identitätsperioden. Äquivalenzen für die einzelnen, mehrfach primitiven Translationsgruppen.

§ 9. Bestimmung des Raumsystems. Zonale Raumgruppenkriterien: Mögliche Form derselben und zugehörige, erzeugende Operationen. Diskussion der Äquivalenzen bei bekannter Kristallklasse oder bei bekannter Lauesymmetrie. Seriale Raumgruppenkriterien: Mögliche Form derselben und zugehörige, erzeugende Operationen. Diskussion der Äquivalenzen bei bekannter Klasse oder bei bekannter Lauesymmetrie. Zähligkeitsbeziehungen und Kompositionsmöglichkeiten. Ausschuß von Raumsystemen, wenn bestimmte Zähligkeiten nicht überschritten werden. Bestimmung der Basiskoordinaten.

§ 10. Pseudosymmetrien. Innere Pseudosymmetrie. Äußere Pseudosymmetrie. In den relativen Lagebeziehungen und damit auch in den Auslöschungen übereinstimmende Strukturen. Zusätzlich in der Metrik und Topologie ähnliche Strukturen.

§ 1. Das Selektionsverhalten einer allgemeinen Basisgruppe.

Die Kriterien zur Bestimmung von Translationsgruppe und Raumsystem einer Kristallstruktur haben den Charakter notwendiger, aber nicht hinreichender Bedingungen. Das von ihnen geforderte Verhalten einer Basisgruppe im Interferenzversuch kann, aber muß nicht den Nachweis für eine bestimmte Translationsgruppe oder ein bestimmtes Raumsystem leisten. Diese Eigenschaft der sogenannten »kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln« verlangt, jedem Auslöschungsgesetz die Gesamtheit der mit ihm verträglichen Basisgruppen und nicht nur einen Ausschnitt derselben zuzuordnen. Denn aus der Existenz eines bestimmten Auslöschungsgesetzes im Interferenzbild folgt als gesichert nur das, was allen diesen Basisgruppen gemeinsam ist. Schlußfolgerungen, die ohne Benutzung anderer Interferenzdaten weitergehen, verlassen den Boden strikter, strukturanalytischer Diskussion.

Die Diskussion der Auslöschungsgesetze im Hinblick auf ihre Mehrdeutigkeit ist daher für ihre strukturanalytische Verwertung von fundamentaler Bedeutung. Erst durch sie erhält die Methodik der Bestimmung von Translationsgruppe und Raumsystem jene systematische Grundlage, die den Abschluß ihres strukturtheoretischen Ausbaus darstellt. Die Frage nach der Mehrdeutigkeit der Auslöschungsgesetze vermag zudem prinzipielle Mängel der Strukturbestimmung mittels der Röntgeninterferenzen aufzudecken und so die Grenzen aufzuzeigen, die ihr in ihrer heutigen Form gesteckt sind. Die Untersuchung der Auslöschungsgesetze auf die Eindeutigkeit ihrer Aussagen hin wurde auf Anregung von P. Niggli aufgegriffen; in einer ersten Reihe von Arbeiten⁴⁾ erfolgte die

⁴⁾ E. Brandenberger und P. Niggli, Die systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln. Z. Krist. **68**, 304. 1928. — E. Brandenberger, Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln triklinen, monoklinen und rhombischer Raumsysteme. Z. Krist. **68**, 330. 1928. — E. Brandenberger, Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln tetragonalen Raumsysteme. Z. Krist. **71**, 452. 1929. — E. Brandenberger, Die strukturtheoretische Interpretation der Auswahlregeln. Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. **8**, 438. 1928.

Behandlung der Frage für den Fall von Basisgruppen, die aus einem einzigen homogenen Gitterkomplex bestehen. Die folgenden Ausführungen stellen sich die Aufgabe genereller: Es soll für eine allgemeine Basisgruppe die Mehrdeutigkeit ihres Selektionsverhaltens unter den an ihr erhaltenen Reflexionen, insbesondere des für die Raumgruppenbestimmung wesentlichen Anteils, untersucht werden. Zu den Auslöschungen, welche dem einzelnen Gitterkomplex zukommen, treten offenbar solche, die auf die Art der Ineinanderstellung, der Komposition der Gitterkomplexe, zurückgehen. Im Vordergrund steht die Frage, ob durch diese zusätzliche Auswahl unter den Reflexen einer allgemeinen Basis die Mehrdeutigkeit der Raumsystemsbestimmung erhöht wird.

Die Untersuchung des Selektionsverhaltens einer allgemeinen Basisgruppe wird die Stellung dieser Aufgabe innerhalb des Gesamtproblems fixieren und die Zusammenhänge beleuchten, die zwischen den Auslöschungen einer Basis, ihren geometrischen Eigenschaften und ihrem realen, materiellen Inhalt bestehen können. Die Frage nach dem Selektionsverhalten einer Basisgruppe ist die Frage nach den verschiedenen, möglichen Nullstellen ihres Strukturvektors.

Die gegebene Basis bestehe aus Streuzentren von insgesamt l verschiedenen Sorten (im Sinne von dem Streuvermögen nach verschiedenen Teilchen¹⁾).

$$1, 2, \dots, g, \dots, l$$

mit den Streufaktoren (Atomfaktoren)

$$F_1, F_2, \dots, F_g, \dots, F_l.$$

Dabei sollen die Streuzentren der Sorte g eine Anzahl t_g Gitterkomplexe bilden, welche durch die Symbole

$$G_1, G_2, \dots, G_r, \dots, G_{t_g}$$

bezeichnet werden. Der Komplex G_r besitze die Zähligkeit z_{G_r} und den Komplexgrundpunkt $[[m_{G_r}^1, n_{G_r}^1, p_{G_r}^1]]$; die ihm zugehörige Punktmenge

$$\sum_{s=1}^{s=z_{G_r}} [[m_{G_r}^s, n_{G_r}^s, p_{G_r}^s]]$$

erhalte das Symbol

Der Strukturvektor S_{G_r} des Gitterkomplexes G_r lautet unter der Annahme reeller Streufaktoren

$$S_{G_r} = F_g \cdot \sum_{s=1}^{s=z_{G_r}} e^{2\pi i(m_{G_r}^s h + n_{G_r}^s k + p_{G_r}^s l)}. \quad (1)$$

1) Im folgenden oft kurzweg als Teilchen bezeichnet.

Der Strukturvektor, der für die Gesamtheit der Streuzentren der Sorte g resultiert, \mathfrak{S}_g , ergibt sich durch Addition der t_g Strukturvektoren (1):

$$\mathfrak{S}_g = \sum_{r=1}^{r=t_g} \mathfrak{S}_{g_r}. \quad (2)$$

Der resultierende Strukturvektor der Basisgruppe, \mathfrak{S}_R , schließlich ist die Summe über die insgesamt l Summen (2), also:

$$\mathfrak{S}_R = \sum_{g=1}^{g=l} \mathfrak{S}_g = \sum_{g=1}^{g=l} \sum_{r=1}^{r=t_g} \mathfrak{S}_{g_r}. \quad (3)$$

Es wird dabei über sämtliche Teilchen aller Gitterkomplexe aller Partikelsorten summiert. Die Formulierung (3) des Strukturvektors einer allgemeinen Basisgruppe läßt folgende, ihrem Wesen nach verschiedene Nullstellen (Auslöschungen) zu:

a) Die Strukturvektoren der sämtlichen Gitterkomplexe, also die Summen \mathfrak{S}_{g_r} , haben gemeinsame Nullstellen, die dann naturgemäß auch solche von \mathfrak{S}_R sind (Elementare Auslöschungen).

b) Die Strukturvektoren, die für die einzelnen Sorten von Streuzentren resultieren, die Größen \mathfrak{S}_g , besitzen gemeinsame Nullstellen, jedoch solche, die den \mathfrak{S}_{g_r} einzeln nicht zukommen. Ihnen entsprechen wiederum solche von \mathfrak{S}_R ; sie gehen auf die Art der Ineinanderstellung der Komplexe gleichartiger Streuzentren zurück (Kompositionsauslöschungen).

c) Es sind Nullstellen möglich, welche nur \mathfrak{S}_R , nicht aber den einzelnen Teilsommen \mathfrak{S}_g zugehören. Diese Auslöschungen beruhen auf einer Gruppierung von Gitterkomplexen verschiedener Streuzentren derart, daß eine kompensatorische Wirkung unter diesen, ihrem Streuvermögen nach verschiedenen Beugungszentren möglich wird (Kompensationsauslöschungen). Die Kompensationsauslöschungen lassen sich wegen der Gebundenheit an bestimmte Verhältnisse unter den Streufaktoren der verschiedenen Streuzentren leicht als solche erkennen, wenn eine isomorphe Reihe untersucht wird. Ersatz von dem Streuvermögen nach verschiedenen Teilchen vernichtet die Kompensationsauslöschungen¹⁾.

Diese Betrachtung ergibt zweierlei: Einmal, daß das gleiche Auslöschungsgesetz in allen drei Fällen auftreten kann, so daß im allgemeinen der Charakter der Auslöschungen keine Aussage über die Ursache des Fehlens von Reflexen erlaubt. Leicht erkennt man weiterhin, inwieweit die Lösung der Aufgabe, die Auslöschungen einer Basisgruppe allgemein darzustellen, von der Strukturtheorie geleistet werden kann. Für eine strukturtheoretische Erfassung muß der Fall c) ausscheiden, da er sich

1) Auf ein weiteres Kriterium zur Erkennung der Kompensationen macht H. Ott, Handb. d. Experimentalphysik 7, 2. Teil, S. 237 aufmerksam.

von der realen Erfüllung der Basis mit Materie nicht trennen läßt. Dies ist unter gewissen Annahmen (reelle Streufaktoren F_g) für die Fälle a) und b) hingegen möglich. Sind die F_g keine reellen Größen, sondern von der Form $f_g e^{i\varphi_g}$, so ist auch im Falle von a) und b) das Selektionsverhalten nicht mehr von der individuellen Art der Streuzentren unabhängig. Die Auswirkung imaginärer Streufaktoren hängt mit deren Symmetrie und den Aussagen, die sich über die Größen $e^{i\varphi_g}$ aus der geometrischen Zusammengehörigkeit ergeben, wesentlich zusammen. Im folgenden wird die Annahme reeller Streufaktoren beibehalten; ihr Nichtzutreffen kann das hier abgeleitete Selektionsverhalten wesentlich umgestalten, wie dies beispielsweise im Falle des Diamanten experimentell belegt ist¹⁾.

Für die Untersuchung der elementaren und kompositionsmäßig bedingten Auslöschungen genügt es, an Stelle einer allgemeinen Basisgruppe eine einzige Sorte von Streuzentren, die sich im Kristallraum genügend allgemein verhält, zu betrachten. Das der gesamten Basisgruppe eigene Selektionsverhalten kommt dann (abgesehen von den Kompensationen, die hier nicht weiter verfolgt werden) dadurch zustande, daß die verschiedenen Streuzentrensorten in ihren resultierenden Strukturvektoren S_g gemeinsame Nullstellen besitzen. Dabei ist es sehr wohl möglich, daß es verschiedene geometrische Zusammenhänge sind, welche im Falle der einzelnen Sorte streuender Teilchen diese Nullstellen bedingen. Die Untersuchung einer bestimmten, allgemeinen Basisgruppe von diesem Standpunkte aus wird durch das größte gemeinsame Vielfache der Anzahlen verschiedener Streuzentren wesentlich bestimmt, indem nur jene Auslöschungsgesetze, die sich bis zu der gleichzahligen Ordnung der Reflexionen auswirken, für die gesamten Basisgruppen in Betracht kommen. Eine Verbindung A_2B_3 , die im Elementarraum einmal vorkommt, kann beispielsweise überhaupt keine elementaren oder kompositionsmäßig bedingten Auslöschungen aufweisen, da das größte gemeinsame Vielfache hier gleich 4 ist. Diese obere Grenze, bis zu welcher die Diskussion zu führen ist, wird erst durch den materiellen Inhalt der Basis fixiert und fällt daher außerhalb den Rahmen der allgemein möglichen, strukturgeometrischen Erwägungen.

Jene Auslöschungen innerhalb einer bestimmten Sorte von Streuzentren, die der allgemeinen Basis als Ganzes nicht zukommen, sind jedoch für den Strukturanalytiker gleich bedeutsam wie die vorerwähnten, wenn er

1) W. Ehrenberg, P. P. Ewald und H. Mark, Z. Krist. **66**, 547. 1928. Dort auch die weitere Literatur. Vergleiche auch die Zusammenfassungen im Artikel Ewald im Handb. d. Physik, **24** und im soeben zitierten Beitrag Ott im Handb. d. Experimentalphysik.

an die Diskussion der Intensitätsfragen überhaupt herantritt. Dabei wird er überblicken müssen, zu welchen Reflexen unter den beobachteten einzelne der Streuzentren nichts beitragen. Für diese Reflexe läßt sich die gesuchte Basis so behandeln, als ob sie die betreffenden Streuzentren nicht enthalten würde. Innerhalb dieser Mannigfaltigkeit von Reflexen wird man versuchen, diese Separation der Basis soweit zu treiben, bis man auf eine Reihe von Reflexionen geführt wird, die von einer möglichst kleinen Zahl von Streuzentren allein erzeugt wird. Dieser Gesichtspunkt befürwortet ebenso sehr wie die Mehrdeutigkeitsdiskussion der Raumgruppenkriterien eine explizite Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln der 230 Raumsysteme.

§ 2. Charakterisierung der Auslöschungsgesetze.

Die Mannigfaltigkeit möglicher Auslöschungsgesetze liegt in der Struktur des Diskontinuums begründet. Es sind geometrische Zusammenhänge in den mit dem Diskontinuum verträglichen Kristallräumen, auf die die Existenz von Auslöschungen zurückgeht. Ein Auslöschungsgesetz bedeutet geometrisch, daß in dem Bau der Basisgruppe (bezogen auf die Identitätsperioden) Unterperioden existieren. Diese Unterperioden sind der Ausdruck einer nach Zahl und gegenseitiger Lage der Teilchen speziellen Anordnung der Partikeln innerhalb des Raumes der Nichtidentität. Diese Lagebeziehungen lassen die Gesamtteilchenmenge in charakteristischer spezieller Weise in Gruppen von Teilchen zerlegen. Es soll dabei nicht die Gesamtheit der Teilchenschwerpunkte betrachtet werden, sondern wir betrachten jede einzelne Koordinate als Glied einer selbständigen Reihe von Größen. Statt der Teilchenschwerpunkte selber werden zunächst die Projektionspunkte dieser auf die drei Koordinatenachsen untersucht, ohne daß die Zusammengehörigkeit zu Tripeln interessiert.

Eine Koordinatenreihe einer Basisgruppe kann sich dabei aus einer ersten Koordinate m_0 darstellen lassen, indem unter den s Basiskoordinaten m_g ($s - 1$) Beziehungen der Art

$$m_g = m_0 + x_g \quad (x_g \text{ ein Zusatzglied}) \quad (3a)$$

bestehen. Eine solche Koordinatenreihe läßt sich bei Kenntnis der Beziehungen (3a) ohne Kenntnis der beiden andern Koordinatenreihen angeben. Dies ist im Hinblick auf den Bau der Basisgruppe dann der Fall, wenn unter den erzeugenden Operationen ihrer Punktanordnung keine solchen existieren, welche eine Vertauschung der Koordinaten bedingen. Eine so gebaute Koordinatenreihe ist eine einfache, und die in ihr möglichen Zerlegungen sollen einfache genannt werden. Sind alle drei

Koordinatenreihen einfach, so bedeutet dies offenbar, daß Zerlegungen der Teilchenmenge in folgender Weise auftreten können (es werden jetzt die Teilchenschwerpunkte selber und nicht mehr die Projektionspunkte betrachtet):

Zu einem Teilchen t_o^0 gehören die Teilchen $t_1^0, t_2^0, \dots, t_\alpha^0$ (Teilchengruppe 1).

$$t_o^1, \quad t_1^1, t_2^1, \dots, t_\alpha^1 \text{ (Teilchengruppe 2).}$$

$$t_o^{10}, \quad t_1^{10}, t_2^{10}, \dots, t_\omega^{10} \text{ (Teilchengruppe } w).$$

Dabei sind die w Teilchengruppen gleich gebaut, was bedeutet: sie umfassen gleiche Zahlen von Punkten, und zudem sind auf die Punkte $t_o^0, t_o^1, \dots, t_o^w$ als Nullpunkte bezogen die Koordinaten entsprechender Punkte einander gleich. Die einzelnen Teilchengruppen lassen sich demnach durch ein und dieselbe Vektorenfigur beschreiben, die sich ergibt, wenn in irgend einer der Teilchengruppen der Punkt mit dem Index o mit allen übrigen Punkten der betreffenden Gruppe verbunden wird. Diese Vektorenfiguren treten zueinander in Parallelstellung oder invers zum Gesamtteilchenhaufen der Basis zusammen. Die Teilmengen der Punkte sollen dabei so gewählt werden, daß sie zueinander primitiv sind, d. h. nicht in sich eine weitere, allen Teilmengen gemeinsame Zerlegung in kleinere Teilmengen zulassen. Hingegen soll die Möglichkeit bestehen, daß die Teilchen $t_o^0, t_o^1, \dots, t_o^w$ unter sich eine weitere Zerlegung wie die beschriebenen erlauben und so fort, bis die schließlich resultierende Gruppe der zuletzt mit o indizierten Teilchen eine primitive Teilchengruppe darstellt.

Die Teilchenmenge des Diamantgitterkomplexes läßt sich in dieser Weise folgend darstellen: Ausgehend vom Punkte $[0\ 0\ 0]$ fügen wir zu diesem den Punkt $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0]$, wodurch die erste Teilchengruppe resultiert. Zu jedem dieser Punkte ergibt eine zweite Teilchengruppe einen Punkt durch Addition von $[\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}]$. Die vier Punkte bilden die allseitige Flächenzentrierung, welche dadurch zum Diamantgitterkomplex wird, daß zu jedem Punkt ein Punkt durch Addition von $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$ zugeordnet wird. Symbolisch soll eine solche Zerlegung geschrieben werden als:

$$[0 \ 0 \ 0] + [\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0] \quad [\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}] \quad [\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}].$$

Die Koordinatenreihe einer Basisgruppe kann jedoch zu andern in bestimmten Beziehungen stehen, so daß bei Festlegung einer oder zwei derselben die restlichen bestimmt sind. Diesem Falle, der nicht mehr voneinander unabhängigen Koordinatenreihen, entsprechen Beziehungen unter den Koordinaten von der Art:

$$m_g = n_g + z_g, \quad (3b)$$

wobei α_g ein Zusatzglied (einschließlich dem Wert Null). Eine Beziehung dieser Art setzt jedoch unter den Operationen, welche die Basisgruppe erzeugen, solche voraus, die eine Vertauschung der Koordinaten in den

s Koordinatentripeln bewirken. Werden zwei Koordinaten miteinander vertauscht, so resultieren zwei unabhängige Koordinatenreihen (der obige Fall wäre dementsprechend derjenige mit drei solchen); werden die Koordinaten zyklisch permutiert, so ist nur eine unabhängige Koordinatenreihe vorhanden. Für die Zerlegung der Teilchenmengen bedeutet dies folgendes: Nach einer Koordinate läßt sich zunächst eine Zerlegung durchführen, die der einfachen durchaus analog ist. Weil dann aber eine zweite Koordinatenreihe besteht, welche aus der ersten dadurch hervorgeht, daß zwei oder drei Koordinaten ihre Plätze vertauscht haben, so muß die gleiche Zerlegung auch nach einer oder nach beiden andern Achsen durchführbar sein. Gehören beispielsweise die Punkte $[[m\ n\ p]]$ und $[[m + \frac{1}{2}\ n\ p]]$ zusammen, und sind die Koordinaten m und n (wegen einer tetragonalen Symmetrieeoperation) miteinander vertauschbar, so besteht auch der Zusammenhang $[[n\ m\ p]]\ [[n\ m + \frac{1}{2}\ p]]$. Jedes Paar der Punkte zeigt die gleichen relativen Koordinaten, wenn eine Vertauschung der m - und n -Achse eingeführt wird, nämlich $[[0\ 0\ 0]]$ und $[[\frac{1}{2}\ 0\ 0]]$. Der Vertauschung der Achsen entspricht es, daß die gleich gebauten Vektorenfiguren nicht mehr parallel oder invers zueinander gestellt sind, sondern um $\frac{\pi}{2}$ gegeneinander gedreht erscheinen. Symbolisch soll eine solche Zerlegung dargestellt werden durch:

$$[[0\ 0\ 0]] + [[\frac{1}{2}\ 0\ 0]]; [[0\ 0\ 0]] + [[0\ \frac{1}{2}\ 0]].$$

Die relativen Koordinaten eines Teilchens innerhalb einer Gruppe sind mit seinen Koordinatendifferenzen im allgemeinen Koordinatensystem gegenüber dem Teilchen mit dem Index o identisch. Die Koordinaten im allgemeinen System sollen für eine bestimmte Teilchengruppe lauten:

$$[[m\ n\ p]], [[m'\ n'\ p']], [[m''\ n''\ p'']], \dots [[m^{a'}\ n^{a'}\ p^{a'}]].$$

Um die relativen Koordinaten zu erhalten, bildet man die drei Reihen von Koordinatendifferenzen

$$\begin{aligned} m' - m, \quad m'' - m, \quad \dots \quad m^{a'} - m, \\ n' - n, \quad n'' - n, \quad \dots \quad n^{a'} - n, \\ p' - p, \quad p'' - p, \quad \dots \quad p^{a'} - p. \end{aligned}$$

Diese Koordinatendifferenzenreihen können folgendermaßen beschaffen sein:

a) $m' - m = 0, \quad m'' - m = 0, \quad \dots \quad m^{a'} - m = 0$, d. h. die Koordinate ist innerhalb der Teilchengruppe konstant.

b) $m' = m + x', \quad m'' = m + x'', \quad \dots \quad m^{a'} = m + x^{a'}$. Dabei sollen die Größen $x', x'', \dots x^{a'}$ rationale Bruchteile der Identitätsperioden darstellen und zwar derart rational, daß sie sich durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{1}{\alpha \lambda} (1 + 2 + \dots + (\alpha - 1)), \quad (4)$$

wo λ eine ganze Zahl, ausschließlich der Null, bezeichnet, darstellen lassen. Geometrisch läßt sich diese Forderung wie folgt veranschaulichen: Die α Punkte der Teilchengruppe besitzen auf der m -Achse Projektionspunkte, die eine Strecke s äquidistant unterteilen (wobei der Endpunkt von s nicht besetzt wird). Das Verhältnis der Identitätsperiode der m -Achse zur Strecke s muß eine ganze Zahl λ sein, so daß der Abstand der Punkte auf s in der Identitätsperiode insgesamt $\frac{1}{\alpha \lambda}$ -mal enthalten ist.

Ein Beispiel zeigt die Fig. 4.



Fig. 4. Bestimmt rationale Koordinatenreihe mit $\alpha = 3$ und $\lambda = 3$.

Eine einfache Zerlegung ist durch ein einziges solches Schema eindeutig determiniert. Für zusammengesetzte Zerlegungen sind deren mehrere notwendig, wobei gegebenenfalls nur in der Richtung der Achse sich unterscheidende auftreten. Koordinaten dieser Art sollen bestimmt rational genannt werden, (4) die Bedingung bestimmter Rationalität.

c) $m' = m + y'$, $m'' = m + y''$, \dots $m^{\alpha'} = m + y^{\alpha'}$. Dabei sollen die Größen y' , y'' , \dots $y^{\alpha'}$ zwar rationale Bruchteile der Identitätsperiode der m -Achse sein, jedoch nicht der Bedingung bestimmter Rationalität gehorchen. Im Gegensatz zu b) sollen diese Koordinaten als unbestimmt rationale bezeichnet werden.

d) $m' = m + x'$, $m'' = m + x''$, \dots $m^{\alpha'} = m + x^{\alpha'}$. Die Größen x' , x'' , \dots $x^{\alpha'}$ sollen auf die Identitätsperiode der m -Achse bezogen irrationale Werte besitzen und demnach irrationale Koordinaten genannt werden.

Die Zerlegbarkeit einer Teilchenmenge, also der Streuzentren einer bestimmten Sorte, hat für die Darstellung des resultierenden Strukturvektors folgende Bedeutung: Er läßt sich der Zerlegung entsprechend in ein Produkt umformen, wobei der einzelne Faktor durch die Punktanordnung innerhalb der Teilchengruppe gegeben wird. Dieser Zusammenhang geht darauf zurück, daß der Addition von Koordinaten zu einem bestimmten Tripel (also der Erzeugung der Basis aus ihren Teilgruppen) eine Multiplikation der entsprechenden Glieder des Strukturvektors korrespondiert. Der oben angegebenen Zerlegung des Diamantgitterkomplexes würde z. B. das folgende dreigliederige Produkt entsprechen

$$(1 + e^{\pi i (h+k)}) \cdot (1 + e^{\pi i (k+l)}) (1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h+k+l)}).$$

Zunächst soll eine Koordinate allein betrachtet werden (wie oben sei es die Koordinate m). Um den Charakter der beiden andern Koordinaten nicht berücksichtigen zu müssen, wählen wir k und l zunächst gleich Null, betrachten also nur die Ebenenserie $(h\ 0\ 0)$. Der Strukturvektor läßt dann einen Faktor von der Form abspalten:

$$(1 + e^{2\pi i h(m' - m)} + e^{2\pi i h(m'' - m)} + \dots + e^{2\pi i h(m^{\alpha'} - m)}). \quad (5)$$

Vom Standpunkt der Auslöschungen aus interessiert nur die Frage nach den Nullstellen dieses Ausdruckes. Diese sind, wie nachfolgend gezeigt wird, durch den Charakter der Koordinatendifferenzенreihe der m -Koordinaten festgelegt. Die α Strukturvektoren, welche (5) zusammenfaßt, sind (in der Gaußschen Ebene dargestellt) durch die Koordinatendifferenzen in ihrer relativen Lage zueinander gegeben. Diese Lagebeziehungen bestimmen die möglichen Nullstellen; andererseits ist die Zahl der prinzipiell verschiedenen Fälle durch die oben gegebene Charakterisierung des verschiedenen Verhaltens der Koordinate m fixiert.

a) m ist konstant. Keine Nullstellen für (5), da alle Strukturvektoren parallel der positiven, reellen Achse liegen.

b) m ist bestimmt rational. Die Strukturvektoren bilden ein Bündel von Vektoren, die einander nach gleichen Winkeln, nämlich $\frac{2\pi}{\alpha\lambda}$, folgen, so daß (wie oben die Strecke s) der Winkel $\frac{2\pi}{\lambda}$ durch dieses Vektorenbündel in gleiche Teile unterteilt wird. Da λ eine ganze Zahl (gemäß (4)) ist, wird für $h = \lambda$ das Vektorenbündel der α Vektoren in ein α -seitiges Polygon übergeführt werden. Ein solches Polygon von Vektoren in der Gaußschen Ebene ergibt jedoch die Resultante Null. Allgebraisch entspricht dem das Verschwinden von (5) als eine Potenzsumme von α -ten Einheitswurzeln. Wird jedoch $h = \alpha\lambda$ gesetzt, so entartet das Polygon und die Resultante erhält den Wert α . Man erkennt: Der Faktor (5) besitzt in diesem Falle Nullstellen und zwar für $h \equiv 0 \pmod{\lambda}$ bei $h \not\equiv 0 \pmod{\alpha\lambda}$, das heißt für

$$h \equiv \lambda \pmod{\alpha\lambda}. \quad (6)$$

Die Zahl α soll die Zähligkeit des Auslöschungsgesetzes, das diesen Nullstellen sich zuordnen läßt, genannt werden. Es ist diese Größe mit der Zahl der Teilchen pro Teilchengruppe, welcher der Faktor (5) entspricht, identisch.

c) m ist unbestimmt rational. Der Faktor (5) besitzt dann keine Nullstellen, weil der von den Vektoren unterteilte Winkel sich durch Vervielfachen mit einer ganzen Zahl h nicht zu einem Polygon erweitern läßt.

d) m ist irrational. In diesem Falle gilt dasselbe.

Den Begriffen rational und irrational darf in diesem Zusammenhang nicht der streng mathematische Sinn zugemessen werden, sondern es sind diese Ausdrücke in einer dem Experiment angepaßten Modifizierung zu brauchen. Irrational bedeutet dabei: irrational im mathematischen Sinne und höher rational (höher als beobachtbare Ordnungen von Reflexen), rational dagegen stets einfach rational, eine Ausdrucksweise, wie sie der in der Kristallographie üblichen ohnehin entspricht.

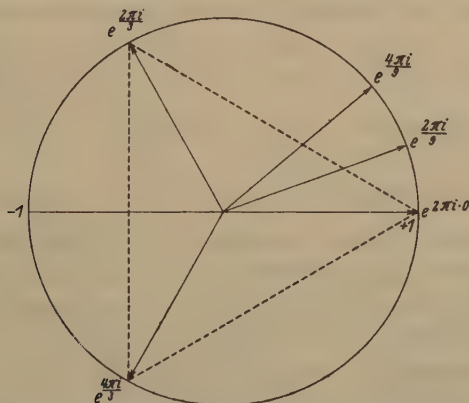


Fig. 2. Die Vektorenfigur des Strukturvektors der bestimmt rationalen Punktanordnung der Fig. 4. Die Resultante wird gleich Null für $h \equiv 3 \pmod{9}$, indem die Vektoren dann ein gleichseitiges Dreieck bilden.

Da k und l gleich Null gesetzt worden waren, ist damit nur das seriale Verhalten der Reflexionen $(h\ 0\ 0)$ dargestellt. Durch Betrachtung der Koordinatenreihen der n - und p -Koordinate würde sich eine analoge Aussage über die Reflexe $(0\ k\ 0)$ und $(0\ 0\ l)$ ergeben. Es fragt sich, welche Bedeutung die beiden Koordinaten n und p für das in der Ebenenserie $(h\ 0\ 0)$ abgeleitete Auslöschungsgesetz haben werden. Ist eine der beiden Koordinaten konstant, zum Beispiel n , so gilt das seriale Auslöschungsgesetz von $(h\ 0\ 0)$ unabhängig zum Index k in gleicher Weise für die Reflexe $(h\ k\ 0)$, das heißt, es wird zum zonalen Gesetz in der Zone $[0\ 0\ 1]$ erweitert. Für n und p konstant gilt das seriale Gesetz in gleicher Form für alle Ebenen $(h\ k\ l)$, das heißt: es hat für das gesamte Indizesfeld Gültigkeit und wird demzufolge als ein nach $(h\ k\ l)$ integrales Auslöschungsgesetz bezeichnet. Ist neben konstantem p die Koordinate n

bestimmt rational, so gilt für eine lineare Verbindung von h und k , was oben für h abgeleitet wurde: es besteht ein nach $(h k l)$ integrales Gesetz, dessen Auslöschungen von zwei Indizes abhängen. Ist hingegen p un-

bestimmt rational, statt konstant, das heißt z. B. $p = \frac{1}{q}$, so tritt anstelle des integralen Gesetzes ein nurmehr zonal gültiges. Da es in allen Zonen $(h k 0)$, $(h k q)$, $(h k 2q)$, \dots gilt, wird es als mehrfach zonal bezeichnet. Ist p irrational, so bleibt das Gesetz in gleicher Form erhalten, gilt aber nurmehr einfach zonal, nämlich für die Reflexe der Form: $(h k 0)$. Sind die beiden Koordinaten n und p bestimmt rational, so besteht für eine lineare Verbindung der drei Indizes eine Beziehung zu den Nullstellen von (5), welche im totalen Indizesfeld gilt und durch Spezialwerte der Indizes sich spezialisiert zu den zonalen Gesetzen in $(h k 0)$, $(h 0 l)$ und $(0 k l)$ mit Indizesbedingungen für zwei Indizes und zu den serialen Gesetzen in $(h 0 0)$, $(0 k 0)$ und $(0 0 l)$ mit Bedingungen für je einen Index. Sind dagegen n und p unbestimmt rational, etwa $n = \frac{1}{q}$

und $p = \frac{1}{\sigma}$, so gilt das für $(h 0 0)$ abgeleitete Gesetz nicht mehr nur in dieser Ebenenserie, sondern erfährt bei gleicher Form eine Ausdehnung auf die Ebenenserien $(h q 0)$, $(h 2q 0)$, \dots und $(h 0 \sigma)$, $(h 0 2\sigma)$, \dots sowie auf die Ebenenserien, die sich durch paarweise Addition dieser Symbolreihen ergeben, wie etwa $(h q \sigma)$, $(h 2q 2\sigma)$, \dots (mehrfach serial). Sind schließlich n und p beide irrational, so ist das abgeleitete Gesetz auf die Ebenenserie $(h 0 0)$ beschränkt, es gilt nur einfach serial.

Allgemein läßt sich dieser Befund folgendermaßen aussprechen: Damit der einer Zerlegung entsprechende Faktor im Strukturvektor verschwindet, ist es notwendig, daß die Teilchengruppe zum mindesten nach einer Koordinate bestimmt rational gebaut ist. Die relative Teilchenanordnung bestimmt mit ihren bestimmt rational gebauten Elementen (Zahl der Teilchen und relative Lage derselben) die Nullstellen des ihr korrespondierenden Faktors (5), ihres Auswahl-faktors. Die nicht bestimmt rationalen Elemente der Teilchengruppe bedingen den Geltungsbereich der Auslöschungen im Indizesfeld, sowie zusammen mit den bestimmt rationalen Elementen, in welcher Weise ein Auslöschungsgesetz in den verschiedenen Bereichen des Indizesfeldes Reflexionen verbietet.

Der Fall mit vertauschten Koordinaten erlaubt nicht, aus dem resultierenden Strukturvektor der Basis einen Auswahlfaktor (5) abzuspalten. Dem verschiedenen Charakter der Teilmengen entsprechen vielmehr ver-

schiedene Faktoren (5), von denen der einzelne nur einen Teil der Glieder des resultierenden Strukturvektors umfaßt. Nach der analog durchgeführten Umformung von \mathfrak{S}_g erhält dieser die Form einer Summe von Produkten; die Diskussion des einzelnen Produktes erfolgt vollständig analog dem Falle einer einfachen Zerlegung. Als Nullstellen des resultierenden Strukturvektors kommen naturgemäß nur solche der einzelnen Produkte in Frage, welche diesen allen gemeinsam sind und dadurch ein Verschwinden der Summe durch ein Verschwinden jedes einzelnen Gliedes bedingen. Eine solche Zerlegung besitzt demzufolge auch im Falle, daß sie bestimmt rational gebaute Teilmengen umfaßt, nicht notwendigerweise Auslöschungen. Erst die zusätzliche Bedingung über gemeinsame Nullstellen entscheidet über die Möglichkeit von Nullintensitäten. Für einen Strukturvektor der Form

$$\{f_1 e^{q_1} (1 + e^{\pi i h}) + f_2 e^{q_2} (1 + e^{\pi i k}) + f_3 e^{q_3} (1 + e^{\pi i l})\}^1,$$

den wir abgekürzt schreiben als

$$\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]; [1 + e^{\pi i l}]\},$$

besteht eine Nullstelle, wenn h und k und l ungerade sind. Demgegenüber besitzt der Strukturvektor

$$\{[1 + e^{\pi i (h+k)}]; [1 + e^{\pi i (k+l)}]; [1 + e^{\pi i (l+h)}]\}$$

keine Nullstellen, da er der zusätzlichen Bedingung neben der Forderung bestimmter Rationalität nicht genügt.

Dieser Weg gestattet, für einen allgemein gebauten Punkthaufen die Gesamtheit seiner Auslöschungen abzuleiten und diese eindeutig zu kennzeichnen. Die Umkehrung dieser Ableitung ist die Schlußweise des Strukturanalytikers. Er beobachtet im Indizesfeld des Interferenzbildes eine Reihe fehlender Reflexionen; diese Folgen von Auslöschungen charakterisiert er zunächst in zweierlei Weisen: einmal stellt er fest, welchen Bedingungen die Indizestripel $(h k l)$ zu genügen haben, damit der betreffende Reflex verschwindet. Diese Bedingungen spricht man zweckmäßig in Form von Kongruenzen aus, deren Erfüllung bzw. Nichterfüllung auf eine Vernichtung der Intensität eines Tripels $(h k l)$ führt. Sodann untersucht er, in welchen $(h k l)$ -Mannigfaltigkeiten (Zonen, Ebenenserien) des Indizesfeldes diese Auslöschungen auftreten. Früher eingeführten Bezeichnungen entsprechend sind dabei zu unterscheiden: nach $(h k l)$ integrale Auslöschungen, zonale (einfach zonale und mehrfach zonale) Auslöschungen und seriale (einfach seriale und

¹⁾ Wobei $f_1 e^{q_1}$, $f_2 e^{q_2}$, $f_3 e^{q_3}$ Anteile des Strukturvektors ohne von m , n , p unabhängige Faktoren.

mehrfach seriale) Auslöschungen. Die Formulierung der Kongruenzen, die den Inhalt des Auslöschungsgesetzes darstellen, soll dabei stets so erfolgen, daß es sich um primitive Kongruenzen handelt (die Auswahlaktoren werden soweit zerlegt, daß sie als Potenzsummen primitiver Einheitswurzeln verschwinden). Diese Festsetzung entspricht der oben gemachten, daß die Teilchengruppen stets primitiv gebaut sein sollen. Für den Strukturanalytiker stellt sich die Aufgabe, aus den beobachteten Auslöschungen rückwärts die Punktanordnung innerhalb der Teilchengruppe zu bestimmen. Die gefundenen Kongruenzen sind die in der vorstehenden Ableitung als (6) ausgesprochenen. Aus dem Experiment sind somit die Größen α und $\alpha \lambda$ feststellbar, so daß aus α die Zahl der Teilchen der Gruppe und aus λ die relative Anordnung sich ergibt. Der Geltungsbereich des Auslöschungsgesetzes legt das Verhalten der übrigen Koordinaten fest; die Beobachtung eines mehrfach zonalen Gesetzes gibt aus der »Zonenperiode« direkt die unbestimmt rationale Koordinate. Analoges gilt für die mehrfach serialen Auslöschungen.

Die systematische Lösung dieser Aufgabe ist durch eine Reihe von Arbeiten von H. Ott und H. Seyfarth gefördert worden, die insbesondere in weniger durchsichtigen Fällen vorteilhaft Anwendung finden¹⁾.

Die Bestimmung der Anordnung der Streuzentren innerhalb der rationalen Punktgruppe bedeutet jedoch noch keinerlei strukturtheoretische Interpretation der beobachteten Auswahlregel. Diese ist vielmehr erst dann gegeben, wenn die Operationen bekannt sind, welche innerhalb des Elementarparallelepipedes die streuenden Teilchen zueinander in die spezielle, durch das Auslöschungsgesetz erwiesene relative Anordnung bringen. Diese Operationen werden als die erzeugenden Operationen des Auslöschungsgesetzes bezeichnet. Wesentlich ist, inwieweit aus dem Charakter der Auslöschungen ein eindeutiger Schluß auf die Natur der erzeugenden Operation sich ergeben kann. Im Falle, daß ein und dieselbe Auswahlregel, das heißt anschaulich: in bezug auf die rationalen Koordinaten die gleiche Teilchenanordnung, durch verschiedene Operationen erzeugt werden kann, sollen diese untereinander äquivalente, erzeugende Operationen heißen. Die Mehrdeutigkeit eines Auslöschungsgesetzes hinsichtlich seiner strukturtheoretischen Interpretation geht darauf zurück, daß die Zahl seiner möglichen, erzeugenden Operationen größer als 1 ist. Seine Deutung wird umso unsicherer, je größer die Zahl der möglichen, äquivalenten Operationen.

¹⁾ H. Ott, Z. Krist. **66**, 486. 1928. — H. Seyfarth, Z. Krist. **67**, 434, 295, 422, 595. 1928. Ebenso das bereits zitierte Handb. d. Exp. physik., Beitrag H. Ott, 7, 2.

Nach diesen allgemeinen Feststellungen läßt sich der Sinn der hier angestrebten Behandlung des Gegenstandes schärfer umreißen: Die Bestimmung der Translationsgruppe und des Raumsystems ist mit der Ermittlung der charakteristischen Operationen, d. h. der Operationen der charakteristischen Untergruppen, einer Kristallstruktur gleich bedeutend. Dann und nur dann darf die Ermittlung dieser beiden Bestimmungsstücke einer Basisgruppe als gelungen betrachtet werden, wenn sich alle, den charakteristischen Operationen äquivalenten Operationen streng ausschließen lassen. Die Bestimmung von Translationsgruppe und Raumsystem erfordert daher die Kenntnis der Gesamtheit möglicher, zu den Bestimmungskriterien äquivalenten Operationen, um durch deren Diskussion den Eindeutigkeitsbeweis zu leisten oder andernfalls die vorhandenen Mannigfaltigkeiten von Basisgruppen angeben zu können. Die Gesamtheit dieser Auslöschungsgesetze wurde in früheren Arbeiten als die Gesamtheit der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln bezeichnet.

Basisgruppen mit gleichen Auslöschungen sind einander in einem bestimmten Anteil ihrer Basiskoordinaten gleich. Dabei wird durch ein nach (hkl) integrales Auslöschungsgesetz eine Reihe von Koordinatentripeln relativ in allen drei Koordinaten bestimmt, während ein zonales Auslöschungsgesetz in einer Reihe von Koordinatentripeln nur je zwei Koordinaten, ein seriales Auslöschungsgesetz nur je eine Koordinate relativ festlegt. Basisgruppen, welche aus Operationen aufgebaut werden, die durchwegs Erzeugende gleicher Auslöschungen sind, haben somit gleiche Schwerpunktskoordinaten und zwar stimmen alle Koordinaten überein im Falle integraler Auslöschungen, während deren zwei oder eine einander gleich sind, wenn zonale oder seriale Auslöschungen vorliegen. Die durch gemeinsame Auslöschungen für zwei Basisgruppen als gleich erwiesenen Koordinatentripel (oder Teile solcher) sollen in Anlehnung an den Begriff topologisch gleicher Basisgruppen von F. Laves die topologisch gleichen Anteile zweier Basisgruppen genannt werden. Strukturanalytisch ist folgender Punkt bedeutsam: Keine der normalen Interferenzmethoden gestattet die Größen, hinsichtlich welcher sich die topologisch gleichen Anteile zweier Basisgruppen voneinander unterscheiden, zu ermitteln. Als ganzes topologisch gleiche Basisgruppen, die gleiche Basiskoordinaten, aber verschiedene Symmetriebedingungen und verschiedene Zusammengehörigkeit der einzelnen Punkte besitzen, sind für den Interferenzversuch in seiner heutigen Form ununterscheidbar. Daraus aber folgt, daß eine Basisgruppe sich strukturtheoretisch eindeutig dann und nur dann bestimmen läßt, wenn

keine zu ihr topologisch gleichen existieren. Erst die Entwicklung eines experimentellen Verfahrens zur Bestimmung der Symmetriebedingung (einer Art molekularen Ätzversuches) wird erlauben, zwischen topologisch gleichen Basisgruppen zu unterscheiden.

Die Lösung der Aufgabe, die Operationen des Diskontinuums zu suchen, welche den Charakter erzeugender Operationen besitzen, ist damit identisch, die Operationen zu suchen, welche bestimmt rationale Punktanordnungen ergeben. Es gilt: Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß eine Operation Erzeugende eines Auslöschungsgesetzes ist, fordert, daß zum mindesten eine Koordinate gegenüber der betreffenden Operation das Verhalten einer bestimmt rationalen Koordinate zeigt. Wie oben bereits betont wurde, bestimmt der Charakter der übrigen Koordinaten die Art, in welcher Weise das Auslöschungsgesetz von der Wahl des Indizes-tripels (hkl) abhängt.

Dadurch, daß die Eigenschaften der Punktanordnungen auf die sie erzeugenden Operationen zurückgeführt werden, lassen sich diese als Ortsfunktionen des Kristallraumes darstellen. Zunächst wird man fragen, ob die Anordnung, welche eine bestimmte Operation erzeugt, ganz oder teilweise von der Punktlage unabhängig ist (gemäß früherer Bezeichnung: nach $[[mnp]]$ integral gilt) und in welcher Weise der von der Wahl der Punktlage (also der drei Koordinaten m, n, p) abhängige Teil eine Abhängigkeit vom Kristallraum zeigt. Insbesondere wird man die Örter des Kristallraumes suchen, die Träger gleich gebauter Punktanordnungen und damit Träger gleicher Auslöschungsgesetze sind. Dadurch gelingt es, den gesamten Kristallraum in Teilbereiche aufzulösen, die die maßgeblichen Elemente für sein Selektionsverhalten darstellen.

§ 3. Die erzeugenden Operationen der elementaren Auslöschungen.

Definitionsgemäß kommen als erzeugende Operationen elementarer Auslöschungsgesetze nur die Symmetrioperationen (Punktsymmetrien und Zusatzsymmetrien) in Frage. Die hierbei herrschenden Beziehungen sind bei der Darstellung des Selektionsverhaltens homogener Gitterkomplexe beschrieben worden¹⁾. Aus diesem Grunde soll hier die Erörterung auf das, was sie von den übrigen erzeugenden Operationen besonders abhebt, beschränkt werden.

Wie gezeigt wurde, kann jede Symmetrioperation (abgesehen von der Identität und der Gruppe einfach primitiver Translationen) Erzeugende

¹⁾ Vgl. hierzu besonders: E. Brandenberger und P. Niggli, l. c.

eines Auslöschungsgesetzes sein. Die einzelnen Symmetrioperationen unterscheiden sich jedoch voneinander in der Art, wie die erzeugten Auslöschungen sich im Kristallraum als Funktion des Ortes verhalten. Man wird besonders im Hinblick auf die strukturanalytische Bewertung darnach fragen, welche Aussagen eines Auslöschungsgesetzes im Einzelfalle von der speziellen Wahl der Punktlage unabhängig, und wie bei der einzelnen Symmetrioperation die Orte gleichen Selektionsverhaltens beschaffen sind.

Die Symmetrioperation der Zähligkeit r fügt zu einem beliebig gewählten Punkte $[[mnp]]$ ($r-1$) weitere Punkte. Gefragt wird nach der Abhängigkeit der durch die Symmetrioperation erzeugten Punktanordnung der r Punkte von der Wahl der Koordination m, n, p . Für diese läßt sich durch eine spezielle Wahl der Ausgangskordinaten m, n, p folgendes erreichen:

a) Es kann unter den r Koordinatentripeln eine Entartung auftreten, d. h. ein Teil oder alle der durch die Symmetrioperation erzeugten Punkte fallen aufeinander. Eine Entartung von Koordinatentripeln bedeutet immer eine Besetzung von Punktsymmetrieelementen unter entsprechender Erhöhung der Wertigkeit und entsprechender Reduktion der Zähligkeit der Punktlage. Mit der Erniedrigung der Zähligkeit fällt naturgemäß die Möglichkeit r -zähliger Punktanordnungen außer Betracht. Es bleiben nurmehr Komplexe, die eine aus r' Punkten bestehende Anordnung liefern, wobei r' einen Teiler von r bezeichnet. Um die möglichen Entartungen systematisch abzuleiten, muß unterschieden werden, ob Koordinaten vorliegen, welche zur Operation invariant (damit also stets entartet) sind, oder solche Koordinaten, welche erst durch die Wahl spezieller Werte entarten. Durch digonale Drehung gehören beispielsweise zusammen $[[mnp]]$ und $[[\bar{m}\bar{n}p]]$, so daß p stets entartet erscheint, während dies für m und n erst durch die spezielle Festsetzung $m=0$ oder $\frac{1}{2}$ und $n=0$ oder $\frac{1}{2}$ eintritt.

b) In diesem Zusammenhang weiterhin ausgezeichnet sind diejenigen speziellen Werte der Koordinaten m, n, p , für welche die Symmetrioperation eine bestimmt rationale Punktanordnung erzeugt. Nach § 2 bedeutet dies, daß zum mindesten eine Koordinate zu der Zähligkeit der Symmetrioperation in einem Verhältnis steht, daß eine Darstellung als

$$\frac{1}{r\lambda} \{1 + 2 + \dots + (r-1)\} \quad (4a)$$

möglich ist. Dem Ausdruck (4a) sollen beispielsweise die Koordinatenwerte $m'_0, m''_0 \dots$ genügen. Jeder dieser Werte definiert eine Ebene parallel (100), so daß alle Punkte dieser Ebenen unter sich gleiche, be-

stimmt rationale Anordnungen hinsichtlich der Koordinate m besitzen. Die Punkte einer solchen Ebene sind somit durch dieselben Auslöschungen in der Ebenenserie $(h\ 0\ 0)$ ausgezeichnet. Mit andern Worten: Diese Ebenen parallel (100) stellen die geometrischen Örter der in $(h\ 0\ 0)$ möglichen, elementaren Auslöschungsgesetze dar. Die Gesamtheit der bestimmt rationalen Punktanordnungen und damit die entsprechenden Auslöschungen, welche eine bestimmte Symmetrioperation zu erzeugen vermag, erhält man durch Betrachtung der zur Operation variablen Koordinaten in erschöpfender Form. Dabei ist für eine jede variable Koordinate, wie dies oben geschehen ist, eine den Darlegungen von § 2 angepaßte Diskussion durchzuführen. Dabei bestimmt die Zähligkeit des Symmetrielementes die Zähligkeit des Auslöschungsgesetzes, das heißt die Zahl der Ecken des regulären Polygons in der Gaußschen Ebene. Fallen wegen Entartung von Koordinatentripeln Punkte zusammen, so tritt eine entsprechende Erniedrigung der Zähligkeit ein. Aus (4a) ergibt sich, daß unter den Auslöschungen, welche eine bestimmte Operation erzeugt, Beziehungen bestehen müssen, da für alle Werte von m_0 die Zähligkeit der Symmetrioperation gleich r im Falle der primitiven Symmetrioperationen ist, während bei den nicht primitiven Operationen (C_4 , C_6) die Zähligkeit zwar mehrere, jedoch eindeutig bestimmte Werte besitzt. Das heißt, daß es für Komplexe, die von ein und derselben Symmetrioperation mit gleicher Zahl von Punkten erzeugt werden, dieselben Einheitswurzeln sind, für welche der Strukturvektor verschwindet. Alle Auslöschungsgesetze, welche beispielsweise durch Spiegelung an (100) zustande kommen, führen auf Kongruenzen von der Form

$$h \equiv b \pmod{2b}.$$

Wegen der beschränkten Zähligkeiten der Symmetrioperationen des Diskontinuums ist nur eine beschränkte Anzahl solcher allgemeiner Kongruenzen möglich, die für elementare Auslöschungsgesetze in Betracht kommen. Wird eine Symmetrioperation durch andere Symmetrioperationen im Kristall unter Vertauschung der Koordinatenachsen vervielfacht (wie etwa die Spiegelung nach den Hauptebenen durch trigonale Drehung im Falle des kubischen Raumes), so wird dadurch eine Selektion von einer Koordinate auf deren zwei oder drei ausgedehnt und zwar in der Weise, wie es einer zusammengesetzten Zerlegbarkeit entspricht. In diesem Falle sind mehrere Kongruenzen gleichzeitig zu erfüllen und zwar Kongruenzen vom gleichen Typus, jedoch mit vertauschten Indizes. Im Falle der Spiegelung in der Klasse T_h müssen für die Intensität Null die Punkte der Ebene $(100)_{m_0}$ den drei Kongruenzen entsprechen:

$$h \equiv b \pmod{2b}, \quad k \equiv b \pmod{2b} \text{ und } l \equiv b \pmod{2b}, \text{ wobei } b = 4m_0.$$

Das Verhalten der anderen Koordinaten zu einer Operation bestimmt in Übereinstimmung mit den in § 2 allgemein dargelegten Zusammenhängen den Geltungsbereich des Auslöschungsgesetzes im Indizesfeld. Nachdem beispielsweise die m -Koordinate als bestimmt rationale fixiert wurde, ist das Verhalten von n und p für die Form des Auslöschungsgesetzes außerhalb der Ebenenserie ($h\ 0\ 0$) maßgebend. Dabei sind die Fälle mit einer Anzahl von Koordinaten, welche sich zur Operation variabel verhalten, größer als 1 besonders mannigfaltig. Die gegebenenfalls nach Wahl einer Koordinate als bestimmt rationale übrig bleibenden Koordinaten können entweder irrational oder bestimmt rational sein. Die Verhältnisse im Falle der einzelnen Symmetrioperation sind nachfolgend zusammengestellt.

Symmetrioperationen mit einer zur Operation variablen Koordinate.

Hierher gehört mit den beiden übrigen Koordinaten als sich zur Operation invariant verhaltenden die Spiegelung, während bei der Gleitspiegelung nur eine Koordinate zur Operation invariant ist, die andere Koordinate dagegen ein von der Wahl der Punktlage unabhängiges, zur Zähligkeit der Operation sich bestimmt rational verhaltendes Zusatzglied erhält, oder aber beide Koordinaten solche Zusatzglieder (einer diagonalen Gleitkomponente entsprechend) erhalten. Daraus ergeben sich an Auslöschungsgesetzen die folgenden Möglichkeiten:

Spiegelung: Nach ($h\ k\ l$) integrale Auswahlregel, wenn die variable Koordinate bestimmt rational, Geltungsbereich: Ebene parallel zur Spiegelebene.

Gleitspiegelung: Zonales Gesetz für beliebige Werte der variablen Koordinate, also integral nach $[[m\ n\ p]]$. Integrales Auslöschungsgesetz, wenn die variable Koordinate sich bestimmt rational verhält.

Symmetrioperationen mit zwei zur Operation variablen Koordinaten.

Diesem Typus der Symmetrioperation gehören allgemein die Drehungs- und Schraubungsoperationen an. Sie besitzen alle eine zur Operation invariante Koordinate im Falle der Drehungen, während bei den Schraubungen eine Koordinate, den Schraubungskomponenten entsprechend, Zusatzglieder aufweist, welche sich zur Zähligkeit der Schrauben bestimmt rational verhalten und von der speziellen Wahl der Punktlage unabhängig sind. Im Einzelfall ergeben sich an Auslöschungsgesetzen:

a) Digonale Drehung: Ist eine der beiden variablen Koordinaten bestimmt rational, die andere dagegen irrational (unbestimmt rational), so resultiert ein zonales (mehrfach zonales) Auslöschungsgesetz in der Zone, deren Achse der irrationalen (unbestimmt rationalen) Koordinate parallel läuft. Geht die Digyre der Richtung $[001]$ parallel, so ergeben sich bei bestimmt rationaler m -Koordinate zonale Gesetze in $[010]$, bei bestimmt rationaler n -Koordinate solche in $[100]$. Sind beide variablen Koordinaten bestimmt rational, so folgt ein nach ($h\ k\ l$) integrales Gesetz. Während für die zonalen Auslöschungsgesetze der Geltungsbereich nach $[[m\ n\ p]]$ eine Ebene parallel der Digyre und der irrationalen Koordinate (also im obigen Beispiel Ebenen (100) bzw. (010)) darstellt, so ist dieser im Falle der nach ($h\ k\ l$) integralen Auslöschungsgesetze eine Gerade parallel der Digyre, deren Durchstoßpunkt in der Ebene der m - und n -Achse durch die speziellen, bestimmt rationalen Werte dieser Koordinaten gegeben ist.

b) **Digonale Schraubung:** Sind die beiden variablen Koordinaten irrational so ergibt sich ein einfach seriales Auslöschungsgesetz für die Ebenenserie senkrecht zur Schar der Schraubenachsen. Ist eine der beiden variablen Koordinaten dagegen unbestimmt rational, so resultiert ein mehrfach seriales Gesetz: Ist die Schraubenachse wieder parallel der p -Achse, so gilt für unbestimmt rationales m ($m = 1/q$) und irrationales n das seriale Auslöschungsgesetz in den Ebenenserien $(0\ 0\ l)$, $(q\ 0\ l)$, $(2q\ 0\ l)$, . . . , während bei irrationalem m und unbestimmt rationalem n das Gesetz in den Ebenenserien $(0\ 0\ l)$, $(0\ q\ l)$, $(0\ 2q\ l)$, . . . Gültigkeit hat. Sind schließlich die beiden variablen Koordinaten m und n unbestimmt rational, so ergibt sich ein Auslöschungsgesetz gleicher Form für die Ebenenserien ($m = 1/q$ und $n = 1/r$): $(0\ 0\ l)$, $(q\ 0\ l)$, $(2q\ 0\ l)$, . . . $(0\ r\ l)$, $(0\ 2r\ l)$, . . . $(q\ r\ l)$, $(2q\ r\ l)$, . . . Ist eine der beiden variablen Koordinaten bestimmt rational (es sei m), so gilt ein zonales Gesetz in der Zone, deren Achse der irrationalen Koordinate (in unserm Beispiel n) parallel läuft. Für unbestimmt rationales n statt irrationalem n gilt das Gesetz mehrfach zonal. Sind schließlich m und n bestimmt rational, so resultiert ein nach $(h\ k\ l)$ integrales Gesetz. Die Geltungsbereiche sind Örter, die sich zur Schraubenachse gleich verhalten, wie es oben für die digonale Drehungsachsen beschrieben wurde.

c) **Tetragonale Drehung:** Wie im Falle der digonalen Achsen verlaufe auch hier die Achsenschar parallel der p -Achse, so daß m und n die zur Operation variablen Koordinaten darstellen. Ein zonales Gesetz wird notwendigerweise wegen der Gleichwertigkeit der Zonen in $[400]$ und $[040]$ auftreten¹⁾; es müssen die vier durch die tetragonale Drehung erzeugten Punkte sich in gleicher Weise nach der a_1 - wie nach der a_2 -Achse zusammenfassen lassen. Der einen Zusammenfassung entspricht dann ein zonales Gesetz in $[400]$, der andern ein entsprechendes in $[040]$. Eine dem digonalen Anteil der Operation entsprechende Zusammenfassung von Punkten kann nicht auf ein zonales Auslöschungsgesetz führen: Von den vier Punkten sind dann zwar gleichzeitig zwei nach der a_1 -Achse und zwei nach der a_2 -Achse zusammenfaßbar, so daß für die ersten zwei ein zonales Gesetz in $[040]$, für die letzteren zwei ein solches in $[400]$ folgen würde. Weil dann aber (wegen der Vertauschung der Koordinaten m und n) der Strukturvektor aus einer Summe von zwei Gliedern besteht: dem Auswahlfaktor $(1 + e^{\pi i h})$ bzw. $\cos 2\pi n h$ und dem Faktor $(1 + e^{\pi i k})$ bzw. $\cos 2\pi m k$, läßt sich kein von n bzw. m unabhängiges Verschwinden des Strukturvektors in den Zonen $[400]$ bzw. $[040]$ erreichen. Zusammenfassungen der ersten Art ergeben sich, wenn zwei durch Drehung um $\frac{\pi}{2}$ verknüpfte Punkte sich zueinander in spezieller

Lage befinden: also etwa $[m\ n\ p]$ und $[\bar{n}\ \bar{m}\ p]$. Die Koordinatendifferenzen lauten: $m - n$; $m + n$; 0. Der Exponent des Strukturvektors erhält demnach die Form $2\pi i((m - n)h + (m + n)k)$. Wird nun eine lineare, bestimmend rationale Beziehung von m und n erfüllt, welche lauten kann: $m + n = r$ oder $m - n = r'$, wo r und r' auf 2 bezogen bestimmt rationale Brüche darstellen, so ergibt sich ein zonales Gesetz. Es sei $m + n = \frac{1}{2}$; dann lautet der Exponent des Strukturvektors $2\pi i((m - n)h + \frac{1}{2}k)$, so daß für $h = 0$, also die Zone $[400]$, der Auswahlfaktor $(1 + e^{\pi i k})$ resultiert. Die beiden aus $[m\ n\ p]$ und $[\bar{n}\ \bar{m}\ p]$ durch digonale Drehung hervorgehenden Punkte $[\bar{m}\ \bar{n}\ p]$ und $[\bar{n}\ m\ p]$ stehen unter sich in der gleichen Lagebeziehung. Wird statt des ersten und zweiten Punktes der erste und dritte, also $[m\ n\ p]$ und $[\bar{n}\ m\ p]$, zusammengefaßt, so sind die Koordinatendifferenzen: $m + n$; $-m + n$; 0. Der Exponent des Strukturvektors lautet demnach: $2\pi i((m + n)h + (n - m)k)$. Je nach-

1) Es soll dann nicht von einem mehrfach zonalen Gesetz gesprochen werden.

dem, ob $m+n$ oder $m-n$ der Bedingung bestimmter Rationalität genügt, folgt ein Auslöschungsgesetz in $[400]$ oder $[040]$; weil aber $m+n$ und $m-n$ gegenüber der Zusammenfassung des ersten und zweiten Punktes vertauscht erscheint, ergibt die Zusammenfassung des ersten und dritten Punktes ein Auslöschungsgesetz in der Zone $[400]$, wenn das aus der ersten Zusammenfassung sich ableitende in der Zone $[010]$ Geltung hatte, und umgekehrt. Der Geltungsbereich des zonalen Auslöschungsgesetzes hinsichtlich $[mn p]$ wird durch die unter m und n herrschende, lineare Beziehung gegeben; es werden dadurch Ebenen parallel (110) bzw. $(\bar{1}\bar{1}0)$ definiert. Ist neben bestimmt rationalem $m+n$ die Differenz $m-n$ unbestimmt rational, so folgt ein gleiches, jedoch mehrfach zonales Auslöschungsgesetz. Sind $m+n$ und $m-n$ beide bestimmt rational, so ergibt sich ein integrales Gesetz. Zwei Bedingungen für $m+n$ und $m-n$ lassen sich naturgemäß immer als zwei entsprechende für m und n aussprechen. Sie bestimmen den Geltungsbereich des Auslöschungsgesetzes als eine Gerade parallel zur Schar der tetragonalen Achsen, deren Durchstoßpunkt mit der m -Ebene durch die beiden, bestimmt rationalen Werte von m und n definiert wird.

d) Tetragonale Schraubung, die gleichzeitig digonale Drehung ist. Grundsätzlich gilt die gleiche Überlegung wie bei c), auch hier führt nur die Zusammenfassung von Punkten, welche auseinander durch Drehungen um $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ hervorgehen, auf zonale Auslöschungsgesetze. Integrale Auslöschungsgesetze folgen für bestimmt rationales m und ebensolches n . Gegenüber c) neu ist die Existenz eines serialen Auslöschungsgesetzes, welches in der Ebenenserie $(0\ 0\ 1)$ nach $[mn p]$ integral gilt.

e) Tetragonale Schraubung. Wie in den beiden vorhergehenden Fällen ergeben sich zonale und integrale Auswahlregeln, wenn $m+n$ oder $m-n$ oder $m+n$ und $m-n$ der Forderung bestimmter Rationalität genügen. Die Geltungsbereiche sind von gleicher Art wie für die tetragonale Drehung und Schraubung mit $\frac{1}{2}c$ als Schraubungskomponente. Wie bei der letzteren Operation tritt auch hier eine serielle Auswahl in der Ebenenserie $(0\ 0\ 1)$ auf, welche nach $[mn p]$ integral vorhanden ist. Wie d) unterscheidet sich dieser Fall gegenüber c) nur dadurch, daß entsprechend den Zusatzgliedern in der p -Koordinate die zonalen und integralen Auslöschungsgesetze auch den Index l betreffen, während in c) die sämtlichen Auslöschungen sich nur auf die Indizes h und k (Achsenschar immer der p -Achse parallel gestellt!) beziehen.

f) Trigonale Drehung. Auf das schief hexagonale Achsenkreuz bezogen lauten die Koordinatendifferenzen trigonisch verknüpfter Punkte, wenn die Achsenschar der p -Achse parallel gestellt wird,

$$2m-n, m+n, 0 \text{ und } m+n, 2n-m.$$

Die beiden Exponenten im Strukturvektor erhalten demnach die Form:

$$2\pi i[(2m-n)h + (m+n)k] \text{ und } 2\pi i[(m+n)h + (2n-m)k].$$

Man erkennt hieraus, daß weder durch eine einzelne Bedingung an m oder n , noch durch eine einzelne Bedingung an $m+n$ oder an eine andere lineare Verbindung der beiden Koordinaten sich ein zonales Auslöschungsgesetz ableiten läßt. Erst im Falle, daß sowohl m und n hinsichtlich drei bestimmt rational sind, läßt sich ein Auslöschungsgesetz aussprechen, und zwar ein nach $(h\ k\ l)$ integrales, dessen Geltungsbereich hinsichtlich der Punktlage eine Gerade parallel zur Schar der Trigyre darstellt.

g) Trigonale Schraubung. Gegenüber f) tritt ein seriales Auslöschungsgesetz in der Ebenenserie senkrecht zur Schar der Schraubenachsen auf. Im übrigen ergeben sich ebenfalls nur nach (hkl) integrale Gesetze, wobei gegenüber f) jedoch auch der Index l in die Kongruenz miteinbezogen wird. Geltungsbereich wiederum eine Gerade parallel zur Achsenschar.

h) Hexagonale Drehung. Hier gestaltet sich die Diskussion vollständig analog den trigonalen Achsen. Die Koordinatendifferenzen lauten:

$$2m - n, m + n, 0; m + n, 2n - m, 0; 2m, 2n, 0; n, n - m, 0; m - n, m, 0.$$

Die gleichen Überlegungen wie oben ergeben auch hier, daß nur durch bestimmt rationale Wahl von m und n ein Auslöschungsgesetz erzeugt werden kann und zwar ein nach (hkl) integrales, dessen Geltungsbereich eine Gerade parallel zur Schar der Hexagymen darstellt.

i) Hexagonale Schraubungen. Zunächst wie h); zusätzlich seriale Gesetze für die Ebenenserie senkrecht zur Schar der Schraubenachsen, dessen Charakter durch die Schraubungskomponente bestimmt wird. Die integralen Gesetze beziehen sich dann auch auf den Index l bei analogem Geltungsbereich hinsichtlich $[mnp]$ wie bei der hexagonalen Drehung.

Symmetrioperationen mit drei zur Operation variablen Koordinaten.

Diesem Typus der Symmetrioperation gehören die Drehspiegelungen an. Mit der maximalen Zahl variabler Koordinaten ist entsprechend auch die Mannigfaltigkeit möglicher Auslöschungsgesetze entsprechend größer geworden.

a) Digonale Drehspiegelung (Inversion.) Eine Koordinate (p) sei bestimmt rational. Es resultiert daraus:

1. Bei irrationalem m und n : eine seriale Auswahlregel in der Ebenenserie $(00l)$.

2. Bei unbestimmt rationalem m (oder n) und irrationalem n (oder m): ein mehrfach seriales Auslöschungsgesetz, gültig in $(00l)$, $(q0l)$, $(2q0l)$. . ., wenn $m = 1/q$ (oder gültig in $(00l)$, $(0ql)$, $(02ql)$. . ., wenn $n = 1/q$).

3. Bei unbestimmt rationalem m und ebensolchem n , und zwar sei $m = 1/q$ und $n = 1/r$: ein mehrfach seriales Auslöschungsgesetz, gültig in den Ebenenserien: $(00l)$, $(q0l)$, $(2q0l)$. . . und $(0rl)$, $(02rl)$. . . und (qrl) , $(q2rl)$. . . usw.

Zwei Koordinaten (p und n) seien bestimmt rational. Es ergibt sich:

4. Bei irrationalem m : ein mehrfach zonales Auslöschungsgesetz in $[400]$.

2. Bei unbestimmt rationalem m : ein einfach zonales Auslöschungsgesetz in $(0kl)$, (qkl) , $(2qkl)$. . ., wenn $m = 1/q$.

Alle drei Koordinaten sind bestimmt rational. Es folgt dann ein nach (hkl) integrales Gesetz.

Die Geltungsbereiche der einzelnen Auslöschungsgesetze sind die folgenden: Bei einer bestimmt rationalen Koordinate: Ebenen parallel den Achsen der beiden andern Koordinaten. Bei zwei bestimmt rationalen Koordinaten: Geraden parallel der nicht bestimmt rationalen Koordinate. Für drei bestimmt rationale Koordinaten schließlich die durch diese drei speziellen m , n , p bestimmten Punkte.

b) Tetragonale Drehspiegelung. Der digonale Anteil scheidet bei der tetragonalen Drehspiegelung aus analogen Gründen wie bei der tetragonalen Drehung und Schraubung aus. Verbindet man zwei tetragonal miteinander zusammenhängende Punkte, also nach Drehung um $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ Spiegelung an (001) sich auseinander ergebende, so erhält man die Koordinatendifferenzen: $m - n$; $m + n$; $2p$. Es folgen

hieraus folgende seriale Auswahlregeln: Bei bestimmt rationalem $m + n$ oder $m - n$ ein seriales Auslöschungsgesetz in $(h\ 0\ 0)$; $(k\ 0\ 0)$. Bei bestimmt rationalem p ein seriales Gesetz für $(0\ 0\ l)$. Bestehen zwei Bedingungen für m und n , so daß beide Koordinaten als bestimmt rational festgelegt sind, so resultiert ein zonales Gesetz in der Zone $[004]$. Dieses hat jedoch, entsprechend dem digonalen Anteil bei der tetragonalen Drehspiegelung, einen nach $(h\ k\ l)$ integralen Anteil. Für Punkte der Geraden, welche durch die bestimmt rationalen Werte $m = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ und $n = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ definiert wird, gilt für $(h\ k\ 0)$ das Gesetz: „ $(h\ k\ 0)$ fehlt, für h oder k ungerade“, während nach $(h\ k\ l)$ integral gilt: „ $(h\ k\ l)$ fehlt, wenn $h + k$ eine ungerade Zahl darstellt“. Wird schließlich auch p bestimmt rational gewählt, so resultiert ein nach $(h\ k\ l)$ integrales Gesetz, dessen Geltungsbereich der Punkt mit den drei bestimmt rationalen Koordinaten m, n, p ist.

Wesentlich sind die Beziehungen, die zwischen den Örtern der kristallstrukturell wichtigen Auslöschungsgesetze und den Symmetrieelementen bestehen. Die Örter von Auswahlregeln, die von Symmetrieeoperationen erzeugt werden, sind Parallelebenen zu den Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen sowie Gleitspiegelebenen selbst, Geraden parallel den Drehungsachsen oder Drehungsachsen kleinerer Wertigkeit, Geraden parallel den Schraubenachsen und Schraubenachsen selbst und schließlich Punkte bestimmter Lage zu den Drehspiegelzentren. Unter diesen Örtern sind diejenigen, welche Träger kristallstrukturell wichtiger Auswahlregeln sind, durch eine einfache Lage zu den Symmetrieelementen, als halbierende Zwischenebenen oder entsprechende Mittelgeraden und -punkte ausgezeichnet. Die Gesamtheit der Örter kristallstrukturell wichtiger Auswahlregeln läßt sich bei der üblichen Nullpunktswahl mit den gleichen Kennziffern beschreiben, die zur Darstellung der Symmetrieelemente der Raumsysteme einer Klasse notwendig sind. Dem entspricht es, daß die Symmetrieelemente und Örter der kristallstrukturell wichtigen Auslöschungsgesetze zusammen nur einen beschränkten und zwar für die Raumsysteme einer Klasse mit der gleichen Translationsgruppe übereinstimmenden Teilbereich des Kristallraumes einnehmen.

Für die Raumsysteme \mathfrak{B}_h ist dieser Teilbereich z. B. gegeben durch die Punkte der Ebenen $(400)_m$ mit $m = 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; $(040)_n$ mit $n = 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ und $(004)_p$ mit $p = 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. Alle Punkte, die nicht einer dieser Ebenen angehören, sind weder Punkte mit Symmetriebedingungen $\neq C_1$, noch sind sie Träger kristallstrukturell wichtiger Auslöschungen, welche durch Symmetrieeoperationen erzeugt werden.

Von wesentlicher Bedeutung ist bei der Bestimmung des Raumsystems und der Translationsgruppe (in Bezug auf die Möglichkeit elementarer Auslöschungen) die Betrachtung dieses Teilbereiches des Kristallraumes. Dabei müssen insbesondere diejenigen Bereiche des Kristallraumes untersucht werden, die mehreren der Örter von Auslöschungsgesetzen dieser Art oder mehreren Symmetrieelementen oder gleichzeitig einem Symmetrie-

element und einem geometrischen Ort eines kristallstrukturell wichtigen Auslöschungsgesetzes angehören. Für die Untersuchung dieser Schnitte ist es zweckmäßig, ein Raumsystem aus jenen charakteristischen Operationen aufzubauen, deren Symmetrieelemente größte Dimensionszahl besitzen (es sind also möglichst viele Spiegelungen bzw. Gleitspiegelungen unter die charakteristischen Operationen aufzunehmen). Dann lassen sich für jede der charakteristischen Operationen, in einer früher dargelegten Weise, die von ihr erzeugte Selektion unter den Reflexen und die dazu gehörigen Örter ableiten. Hernach sind die Schnittlinien und Schnittpunkte sämtlicher Punktsymmetrieelemente und sämtlicher Örter kristallstrukturell wichtiger Auswahlregeln zu untersuchen. Dabei erkennt man, daß die Zahl der kristallstrukturell wichtigen Auslöschungen und die Symmetriebedingung der Punktlage in einem Verhältnis der Reziprozität stehen. Es entspricht dies dem Umstand, daß die Zahl der sich in einem Punkte schneidenden Punktsymmetrieelemente und Örter von kristallstrukturell wichtigen Auslöschungsgesetzen für die Punkte des ausgezeichneten Teilbereiches des Kristallraumes entweder gleich eins, zwei oder drei ist.

Schnittlinien von Punktsymmetrieelementen mit Örtern kristallstrukturell wichtige Auslöschungsgesetze lassen erkennen, ob es Punktlagen kleinerer Zähligkeit als der allgemeinen gibt, die als Träger einer bestimmten, kristallstrukturell wichtigen Selektion in Frage kommen. Die Lokalisierung der Streuzentren darf bei Beobachtung eines solchen Auslöschungsgesetzes nicht mehr beliebig über die Freiheitsgrade verfügen, sondern es sind z. B. in den Raumsystemen \mathfrak{B}_h^1 bis \mathfrak{B}_h^{16} bei Feststellung einer Kongruenz (immer als primitive formuliert) Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden zu solchen mit einem Freiheitsgrad und solche mit einem Freiheitsgrad zu Punktlagen ohne Freiheitsgrade geworden. Wird eine Selektion beobachtet, die die Existenz von zwei Auswahlfaktoren im Produkt des Strukturvektors nachweist, so sind Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden zu solchen ohne Freiheitsgrade, solche mit drei Freiheitsgraden zu Punktlagen mit einem Freiheitsgrad geworden. Damit ein Raumsystem auf seinen Örtern kristallstrukturell wichtiger Auswahlregeln Punktlagen höherer Symmetrie besitzt, muß (wenn keine Punktsymmetrieelemente als Träger solcher Auswahlregeln in Frage kommen) das Raumsystem mehrere charakteristische Untergruppen enthalten. Andernfalls wären seine Selektionsörter Parallelebenen oder Parallelen zu seinen Spiegelebenen oder Drehungsachsen, die nur Punktlagen C_1 besitzen.

Über die Gesamtheit möglicher elementarer Auslöschungsgesetze orientiert Tabelle I. Sie gibt erschöpfend die möglichen Typen von Auslöschungsgesetzen für die drei Gruppen von Symmetrieeoperationen,

die sich durch die Zahl zur Operation invarianter Koordinaten (immer eine entsprechende Wahl des Koordinatensystems vorausgesetzt) voneinander unterscheiden.

Tabelle I.

Zahl variabler Koordinaten	Zahl davon bestimmt rationaler Koordinaten				Operation		
	$q = 0^1)$	$q = 1$	$q = 2$	$q = 3$			
1	irrational	zonal	integral	—	—	Gleit- spiegelung u. Spiegelung	
	unbest. rational	mehrf. zonal					
2	beide irrat.	serial mehrf. serial	irrational	zonal	integral	—	Schraubung und Drehung
	eine irrat. eine unbest. rational						
	beide unbest. rational		unbest. rational	mehrf. zonal			
3	—	beide irrat.	serial mehrf. serial	irra- tional	zonal	in- tegral	Dreh- spiegelung
		eine irrat. eine unbest. rational					
		beide unbest. rational		unbest. ra- tional	mehrf. zonal		
Geometr.Ort	Raum	Ebene	Gerade	Punkt			

§ 4. Die erzeugenden Operationen der Kompositions- auslöschungen.

Die Definition dieser Auslöschungen geht wie bei den elementaren von den erzeugenden Operationen aus. Als Komposition wird dabei die Ineinanderstellung von Gitterkomplexen zum allgemeinen Anteil, den

1) Der Fall $q = 0$ bezieht sich jeweils nur auf das unter der Kolonne Operationen erwähnte Zusatzsymmetrieelement.

eine bestimmte Sorte von Streuzentren an einer Basis nehmen kann, bezeichnet. Die Ineinanderstellung von Translationsgittern, die zum Gitterkomplex führt, wird bei der Komposition auf höherer Stufe wiederholt. Während die Lage und Stellung der verschiedenen Translationsgitter im Falle des Gitterkomplexes durch die Wahl eines der Translationsgitter eindeutig festgelegt wird, gilt dies nicht allgemein für die komponierten Komplexe. Die durch eine Komposition erzeugte Punktmenge ist im allgemeinen Fall ihrer Schwerpunktsanordnung nach vielmehr erst bekannt, wenn von jedem der in ihr enthaltenen Komplexe ein Punkt gegeben ist. Die Komposition wird daher zweckmäßig durch die Gesamtheit dieser Punkte symbolisiert. Man kann sich dann die Gesamtheit der Punkte der komponierten Komplexe so erzeugt denken, daß man von einem ersten Punkte aus je einen Punkt aus allen anderen Komplexen mit Vektoren verbindet und diese letzteren den Symmetrioperationen des Kristallraumes unterwirft. Die Länge der Vektoren (Koordinatendifferenzen) bleibt dabei erhalten, während sich die Stellung derselben zum Koordinatensystem ändert. Unter diesen Vektorenfiguren der Kompositionen sind zwei Fälle ausgezeichnet: Alle Vektoren sind so wählbar, daß sie auf demselben Strahl liegen, d. h. die komponierten Punkte liegen auf einer Geraden (Fall der eindimensionalen Komposition), und alle Vektoren lassen sich derart legen, daß sie in einer Ebene liegen (Fall der zweidimensionalen Komposition)¹). Den beiden Spezialfällen kommen bei geeigneter Wahl der Koordinatenachsen die Symbole zu:

$$\{[mnp], [mnp'], [mnp''], \dots\}$$

und $\{[mnp], [mn'p'], [mn''p''], \dots\}.$

Für einen beliebigen Aufpunkt P des Kristallraumes bestimmt dessen Struktur die mögliche Mannigfaltigkeit dazugehöriger Kompositionen. Notwendig ist, um deren Zahl und Charakter angeben zu können, die Kenntnis der Lage von P hinsichtlich der Punktsymmetrieelemente und deren Zusammengehörigkeit zu Scharen identischer Elemente. Die Gesamtheit aller möglichen Kompositionen von P mit Punktlagen mit drei Freiheitsgraden bildet eine zusammenhängende, dichte Menge von drei Dimensionen. Anders verhalten sich in der Komposition mit P Punktlagen mit weniger als drei Freiheitsgraden: Treten solche in mehreren analogen, aber nicht zusammengehörigen Scharen auf, so besteht die Gesamtheit der Kompositionen dieser Punktlagen mit P aus einer Reihe

¹) Diese Lagebeziehungen sind natürlich für Kompositionen, welche nur zwei bzw. drei Gitterkomplexe umfassen, trivial.

nicht zusammenhängender Mengen. Diese sind einzeln dichte Mengen von einer oder zwei Dimensionen im Falle der Drehungsachsen oder Spiegelebenen, während für Punktlagen ohne Freiheitsgrad die einzelne Menge nur je ein Element besitzt.

Für das Folgende wird es wesentlich sein, welche Punkte in der rationalen Umgebung von P liegen. Als rationale Umgebung von P werde die Gesamtheit der Punkte bezeichnet, die auf P als Nullpunkt bezogen zum mindesten in einer Koordinate rationale Werte besitzen. Um P herum wird durch diese Festsetzung eine Schar von Ebenen parallel den drei Koordinatenebenen definiert, denen die Punkte der rationalen Umgebung von P angehören müssen. Punkte auf den Schnittgeraden solcher Ebenen sollen als zu P zweifach rational, Punkte in Schnittpunkten dreier solcher Ebenen als zu P dreifach rational bezeichnet werden. Die Lage von P zu den Symmetrieelementen entscheidet, welcher Art die Punkte in der rationalen Umgebung von P hinsichtlich ihrer Eigensymmetrie sind. Ist zum Beispiel (auf den üblichen Nullpunkt der Beschreibung des Kristallraumes bezogen) P in allen drei Koordinaten irrational, so sind es nur Punktlagen C_1 , die zu P eine rationale Lage einnehmen können. Liegt hingegen P auf einem Symmetrieelement, so sind alle anderen, auf irgendwelchen Symmetrieelementen liegenden Punkte in der rationalen Umgebung von P enthalten. Dabei sind dann eine Reihe von Koordinaten, nämlich die zur Operation des Symmetrieelementes, das P enthält, variablen als bestimmte, rationale Werte für alle Punkte auf dem betreffenden Symmetrieelement durch die Abstandsverhältnisse der Symmetrieelemente voneinander festgelegt.

Durch die Bezeichnung homogen sollen Kompositionen ausgezeichnet werden, die nur Punktlagen einerlei Eigensymmetrie besitzen im Gegensatz zu den heterogenen Kompositionen, an deren Aufbau Komplexe verschiedener Symmetriebedingung beteiligt sind. Im Falle der homogenen Kompositionen wie in jenem der heterogenen treten die erwähnten Beschränkungen der Kompositionsmöglichkeit auf, wenn Punktlagen mit weniger als drei Freiheitsgraden zu komponieren sind. Die Unterscheidung wird erst wesentlich sein, wenn unter den Punkten einer Komposition eine bestimmte Rationalität gefordert wird.

Die Frage, inwiefern Kompositionen erzeugende Operationen von Auslöschungsgesetzen sind, erledigt sich analog wie in der in § 3 gegebenen Darstellung für die Symmetrieoperationen. Die allgemeinen geometrischen Eigenschaften der Kompositionen zeigen bereits, daß das von einer Komposition erzeugte Auslöschungsgesetz unabhängig von der Wahl des Punktes P gelten muß. Von dieser abhängig ist lediglich der Charakter der Punktlagen hinsichtlich ihrer Eigensymmetrie und damit

die Frage, ob die Komposition homogen oder heterogen gebaut ist. Das sind jedoch Eigenschaften der Komposition, welche für ihre Rolle als Erzeugende von Auslöschungen keine entscheidende Bedeutung haben. Umgekehrt wird — im Gegensatz zu den Symmetrieelementen — nicht jede Komposition Erzeugende eines Auslöschungsgesetzes sein, sondern es sind hierzu von der Komposition als Operation zusätzliche Bedingungen zu erfüllen. Wie oben werden diese fordern, daß zum mindesten eine Koordinate gegenüber der Komposition ein bestimmt rationales Verhalten zeige, so daß eine Koordinatendifferenzreihe gemäß (4) besteht. Das bedeutet zunächst, daß für Kompositionen mit dem Punkte P , wenn sie Auslöschungen bedingen sollen, nur Punkte der rationalen Umgebung dieses Punktes in Frage kommen. Nicht alle diese Punkte stehen jedoch zu P im Verhältnis bestimmter Rationalität, sondern es wird innerhalb der rationalen Umgebung von P eine beschränkte Mannigfaltigkeit sein, deren Punkte mit P komponiert eine bestimmt rationale Punktanordnung ergibt. Um die zu solchen Punktanordnungen führenden Kompositionen in ihrer Gesamtheit abzuleiten, kann verschieden vorgegangen werden:

a) Man kann die Zahl der Punkte der bestimmt rationalen Anordnung fixieren und fragen, wo liegen die in dieser bestimmten Anzahl mit P zu bestimmt rationalen Anordnungen komponierbaren Punkte. Für jede Zahl wird sich eine Schar Örter nach den drei Koordinatenebenen ergeben, die dieser Forderung genügen.

b) Man kann eine Reihe von Punkten aus der rationalen Umgebung dem Punkt P zunächst willkürlich zuordnen und für diese (im allgemeinen nicht bestimmt rationale) Anordnung fragen, welche Punkte weiterhin den vorliegenden zuzuordnen sind, damit die Gesamtheit der Punkte auf eine bestimmt rationale Anordnung von Punkten führt. Wählt man etwa zu P einen zweiten Punkt P' mit der (auf P bezogenen) m -Koordinate $m' = \frac{1}{3}$, so bildet diese Anordnung eine bestimmt rationale Anordnung, wenn den beiden Punkten ein dritter Punkt P'' mit $m'' = \frac{2}{3}$ zugefügt wird.

Wie im allgemeinen Fall des § 2 erläutert wurde, bestimmen auch hier die anderen Koordinaten durch ihr Verhalten die Art, in welcher ein zunächst serial gültiges Auslöschungsgesetz in den übrigen Bereichen des Indizesfeldes auftritt. Zwei weitere bestimmt rationale Koordinaten (oder konstante Koordinaten) erweitern das seriale Gesetz zum nach (hkl) integralen, nur eine solche Koordinate dagegen zum zonalen Gesetz. Im einzelnen kann das allgemeine Resultat ohne Änderung auf den Spezialfall der Kompositionen übertragen werden.

Tabelle II.

Auslöschungsgesetztypen, welche von Kompositionen erzeugt werden.

Zahl der variablen Koordinaten	Davon bestimmbar rationale Koordinaten					
	$q = 0$	$q = 1$		$q = 2$		$q = 3$
1	—	integral		—		—
2	—	unbest. rational	mehrfach zonal	integral		—
		irrational	einfach zonal			
3	—	4 unbest. rational + 4 irrational	mehrfach serial	unbest. rational'	mehrfach zonal	integral
		beide un- best. rat.		irrational	einfach zonal	
		beide irrational	einfach serial			

§ 5. Diskussion nach (hkl) integraler Auslöschungsgesetze.

Damit eine Operation des Diskontinuums ein nach (hkl) integrales Auslöschungsgesetz erzeugt, muß sie folgender Bedingung genügen: Neben bestimmt rationalen Koordinaten, von denen zum mindesten eine vorhanden sein muß, dürfen nur zur Operation invariante Koordinaten vorkommen. Tabelle I und II sowie die Erläuterungen auf Seite 49 ff. lassen erkennen, welche der Operationen ein derartiges Verhalten aufweisen können, und an welche zusätzlichen Bedingungen (hinsichtlich Lage des Punktes, auf den die Operation angewandt wird, bzw. hinsichtlich des speziellen Charakters der Operation) dieses geknüpft ist. Neben den in den beiden Tabellen aufgeführten Fällen gehört hierher weiterhin der Fall der mehrfach primitiven Translationsgruppen, welche invariant zur Punktlage (integral nach $[mnp]$) ein nach (hkl) integrales Auslöschungsgesetz zu erzeugen vermögen.

Allgemein kommen als erzeugende Operationen (wie für die homogenen Komplexe ausführlich erörtert wurde) sämtliche Symmetrioperationen in Frage, wenn alle Koordinaten, die zur Operation variabel sind, spezielle, bestimmt rationale Werte besitzen. Als Bereiche im Kristallraum, welche dieser Zusatzforderung genügen, werden dadurch Ebenen parallel den Spiegel- oder Gleitspiegelebenen, Geraden parallel den Drehungs- und Schraubungsachsen und Punkte in bestimmter Lage zu den Drehspiegelzentren definiert.

An Kompositionen kommen für die Erzeugung integraler Auslöschungsgesetze die folgenden in Frage:

1. Kompositionen von Punktlagen ohne Freiheitsgrad, falls deren Koordinatendifferenzen mit der Zahl komponierter Punktlagen im Verhältnis bestimmter Rationalität stehen. Bei der üblichen Achsenwahl, auf die die Beschreibung der Raumsysteme bezogen wird, sind mögliche Werte von Koordinatendifferenzen $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{8}$. Die möglichen Kompositionen solcher Punktlagen sind dadurch und die Anzahl analoger, aber nicht gleichwertiger solcher Punktlagen festgelegt. Punktlagen mit Koordinatendifferenzen $(0 \text{ oder } \frac{1}{2})a$, $(0 \text{ oder } \frac{1}{2})b$, $(0 \text{ oder } \frac{1}{2})c$ gestatten nur Kompositionen zu zweien, zu vierten oder zu achten, da Punkte mit Koordinaten $(0 \text{ oder } \frac{1}{2}, 0 \text{ oder } \frac{1}{2}, 0 \text{ oder } \frac{1}{2})$ im Raum der Nichtidentität maximal achtfach auftreten können (sie bilden dann selbstständige Einpunktnern), vorausgesetzt, daß die Achsenwahl normal erfolgte.

2. Kompositionen von Punktlagen mit Freiheitsgraden unter sich oder mit solchen ohne Freiheitsgrade. Dann aber muß die relative Lage in den variablen Koordinaten derart beschaffen sein, daß die Koordinatendifferenzen auf die Zähligkeit der Komposition bezogen bestimmte rationale Werte annehmen (oder gleich Null sind). Für die Koordinatendifferenzen, die durch die festen Abstandsverhältnisse der Symmetrieelemente voneinander bestimmt werden, gilt das Gleiche, was bei der Komposition von Punktlagen ohne Freiheitsgrade für alle drei Koordinaten Gültigkeit hatte. Für beide Gruppen von Kompositionen wird die Zahl der möglichen Kompositionen durch die Forderung, daß die Komposition homogen sei, in gleicher Weise eingeschränkt. Ihre Gesamtheit ist an Hand dieser allgemeinen Bemerkungen aus der expliziten Darstellung der Raumsysteme leicht anzugeben.

Ein nach (hkl) integrales Auslöschungsgesetz von der Zähligkeit q besagt: Die Gesamtmenge der Streuzentren der Basisgruppe ist in Teilmengen von q Punkten angeordnet, deren einzelne sich aus dem Auslöschungsgesetz nach Lage und Zahl ihrer Punkte bestimmen läßt. Waren zunächst s Koordinatentripel der Basis unbekannt, so reduziert sich dadurch deren Zahl auf $\frac{s}{q}$, da je q Punkte in ihrer relativen Lage zu-

einander vollkommen bestimmt sind. Zu jedem der $\frac{s}{q}$ in ihrer Lage noch unbestimmten Punkte ordnet das Auslöschungsgesetz $(q-1)$ Punkte in bestimmter Lage zu. Dabei können die

Streuzentren einzelne Atome oder Gruppen solcher (Moleküle, Radikale) sein. Das Auslöschungsgesetz macht in beiden Fällen die Aussage, daß sich das betreffende Gebilde in seinen für den Interferenzversuch wesentlichen Eigenschaften in bestimmter Lage zu einem ersten Ort einmal oder mehrfach wiederholt. Dabei ist zu beachten, daß dies noch keine Parallelstellung der beiden Gebilde bedeuten muß. Dieser Schluß ist nur dann berechtigt, wenn das nach (hkl) integral gültige Gesetz auf eine mehrfach primitive Translationsgruppe zurückgeht. Andernfalls würde eine solche Folgerung nur die Streuzentren betreffen, deren Streuvermögen eine Größe besitzt, welche sich im Interferenzversuch nachweisen läßt (also beispielsweise nicht für H -Atome).

Die strukturtheoretische Deutung eines nach (hkl) integralen Auslöschungsgesetzes fragt nach dessen erzeugender Operation. Da sich zu jeder Symmetrioperation eine ihr äquivalente Komposition finden läßt, indem man die Symmetrioperationen ganz oder teilweise durch Kompositionen ersetzt und schließlich den Kristallraum C_1 erhält, kann die Frage nur in Form von gewissen Restriktionen beantwortet werden. Es kann lediglich entschieden werden, ob Symmetrioperationen oder Kompositionen, oder ob sicher Kompositionen neben Symmetrioperationen oder Kompositionen vorliegen. Dieser Entscheid geht darauf zurück, daß die Symmetrioperationen im Gegensatz zu den Kompositionen nur in endlicher Mannigfaltigkeit vorkommen, so daß sich aus dieser eingeschränkten Mannigfaltigkeit der ersteren ein Kriterium ergibt, wann Kompositionen sicher unter den erzeugenden Operationen einer rationalen Punktanordnung existieren. Die elementaren Auslöschungsgesetze sind in der folgenden Weise in ihrer Variabilität begrenzt:

a) Die maximale Zahl rational miteinander verknüpfter Punkte ist gleich der Zähligkeit der allgemeinen Punktlage des vorliegenden Kristallraumes. Für Auslöschungsgesetze, die diesen Wert mit ihrer Zähligkeit überschreiten, sind Kompositionen sicher gestellt. Dabei steht die Zähligkeit des einzelnen Auslöschungsgesetzes zu der Zähligkeit der sämtlichen Auslöschungsgesetze (die immer primitiv formuliert werden sollen, wie dies oben festgesetzt wurde) in einem Verhältnis, wie es der Zerlegung des Raumsystems in seine charakteristischen Untergruppen entspricht. Mit anderen Worten: Die rationale Punktanordnung darf nicht nur nicht einen Grenzwert übersteigen, sondern sie muß sich zudem in bestimmter Weise in Teilmengen zerlegen lassen, für welche einzeln wiederum eine maximale Zähligkeit besteht. Jedes der beobachteten Auslöschungsgesetze muß sich, wenn es als elementares überhaupt in Frage kommen soll, auf die Produktdarstellung des allgemeinen

Strukturvektors¹⁾ des betreffenden Kristallraumes zurückführen lassen, indem es einen Spezialfall desselben darstellt. An Hand der einfach primitiven, rhombisch holoedrischen Raumsysteme soll diese Beziehungörtert werden:

Maximalzähligkeit der rationalen Punktanordnung = 8. Charakteristische Untergruppen (nach den früher entwickelten Gesichtspunkten gewählt) sind $\mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_2$, die wechselweise senkrecht aufeinander stehen. Das bedeutet für die rationalen Achtpunktner folgendes: Die acht Punkte müssen sich in Teilmengen von je zwei Punkten zerlegen lassen. Es steht dies damit in Übereinstimmung, daß sich die allgemeinen Strukturvektoren der Raumsysteme \mathcal{B}_h^k , $k = 1$ bis 16, als Produkte aus drei Faktoren schreiben lassen, wie es der oben gegebenen Darstellung aus Untergruppen entspricht.

Für $k = 1$ lautet das Produkt beispielsweise:

$$(e^{2\pi i m h} + e^{-2\pi i m h})(e^{2\pi i n k} + e^{-2\pi i n k})(e^{2\pi i p l} + e^{-2\pi i p l}).$$

Alle elementaren Auslöschungsgesetze in \mathcal{B}_h^1 sind demnach von der Form:

$$\left[1 + e^{2\pi i \frac{h}{\mu}}\right], \dots \text{ oder } \left[1 + e^{2\pi i \frac{h}{\mu}}\right] \cdot \left[1 + e^{2\pi i \frac{k}{\nu}}\right], \dots$$

$$\text{oder } \left[1 + e^{2\pi i \frac{h}{\mu}}\right] \cdot \left[1 + e^{2\pi i \frac{k}{\nu}}\right] \cdot \left[1 + e^{2\pi i \frac{l}{\omega}}\right],$$

wobei μ, ν, ω Vielfache von 2 bedeuten.

Wird eine Auswahlregel beobachtet, die einen anderen Bau aufweist, beispielsweise einen Index erst in vierter Ordnung auftreten läßt (der Auswahlfaktor lautet dann $\left[1 + e^{\pi i h}\right] \cdot \left[1 + e^{\pi i \frac{h}{2}}\right]$), so ist unter den erzeugenden Operationen die Komposition sicher vertreten, da eine solche rationale Punktanordnung nicht auf Symmetrioperationen allein beruhen kann.

b) Für die Symmetrioperationen mit zur Operation invarianten Koordinaten folgt eine weitere Aussage über die mögliche Form des Auswahlfaktors. Der Exponent solcher Auswahlfaktoren kann nur jene Indizes h, k, l enthalten, welche mit zur Operation variablen Koordinaten multiplikativ verknüpft auftreten. Es lassen sich demzufolge aus der Form der Kongruenz, als welche sich das Auslöschungsgesetz aussprechen läßt, über die möglichen Symmetrioperationen einschränkende Schlüsse ziehen. Spiegelung an (001) läßt m und n invariant, der Auswahlfaktor kann, wenn zur Schar \mathcal{C}_2^1 parallel (001) keine anderen Symmetrielementarscharen schief stehen, nur den Index l betreffen. Für ein Auslöschungsgesetz, welches eine lineare Verbindung von Indizes in seiner Kongruenz besitzt, scheidet diese Operation notwendigerweise als mögliche Erzeugende aus. Für Drehungsachsen läßt sich ein analoger Aus-

1) Siehe E. Brandenberger und P. Niggli, l. c. Eine explizite Tabulierung der Produktdarstellungen der Strukturvektoren der 230 allgemeinen Punktlagen wird in den Internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung gegeben werden.

schließungssatz aussprechen, wenn Auslöschungen beobachtet werden, die von der Summe aller Indizes abhängen.

Im Falle der Zusatzsymmetrien gilt etwas Analoges: es treten dort zwar keine zur Operation invarianten Koordinaten auf, jedoch zur Operation derart variable, daß sie durch die Operation für alle Punktlagen in gleicher Weise verändert werden. Es sind dies die Koordinaten, welche sich voneinander durch Addition der Zusatzwerte entsprechend den Gleit- und Schraubungskomponenten unterscheiden. Dadurch werden die Kongruenzen der Auslöschungsgesetze für ein oder zwei Indizes unabhängig zur speziellen Wahl der Punktlage vorgeschrieben. Digonale Schraubung parallel $[001]$ z. B. muß immer auf einen Auswahlfaktor führen, der im Exponenten den Term $\frac{1}{2}l$ enthält, usw.

Wenn ein Auslöschungsgesetz allen diesen Restriktionen widerspricht, kann es als Erzeugende keine Symmetrioperation besitzen, und die Operation hätte sich in diesem Falle eindeutig nachweisen lassen. Ein eindeutiger Nachweis kann aber nach der oben gemachten Bemerkung als erzeugende Operation eines Auslöschungsgesetzes stets nur eine Komposition ergeben.

Wenn ein q -zähliges Auslöschungsgesetz festgestellt wird, so folgt daraus ohne weiteres bei Ausschluß von Kompensationsauslöschungen (was beim experimentellen Verfahren übrigens die Bestimmung des Basisinhalts zumeist vorweg genommen hätte), daß keine Sorte von Streuzentren in einer Zähligkeit kleiner als q , sondern nur als Vielfache von q im Raum der Nichtidentität vorhanden sein kann. Mit anderen Anzahlen von Streuzentren wäre die aus den Auslöschungen erwiesene Aufteilung der Gesamtmenge von Schwerpunkten in kongruente Teilmengen unvereinbar. Solche Auslöschungen müßten notwendigerweise auf Kompensationen zurückgehen und sich durch Substitution von Streuzentren durch solche mit anderem Streuvermögen als Kompensationsauslöschungen erweisen. Für eine Sorte von Streuzentren, deren Zahl im Elementarbereich gleich $f q$ ist, folgt für die Lokalisierung im Kristallraum: Sind die sämtlichen Auslöschungen kompositionsmäßig bedingt, so sind Punktlagen der Zähligkeit f der Komposition unterworfen. Dabei zeigt der einzelne f -Punktnr als homogener Gitterkomplex keine Auslöschungen des q -zähligen Auslöschungsgesetzes. Sind die Auslöschungen dagegen elementar, so besitzt die Punktlage die Zähligkeit q als minimale Zähligkeit und die Gesamtheit der $f q$ Punkte würde sich durch (an sich beliebig gewählte) Besetzung von f solchen Punktlagen ergeben. Die Punktlage kann aber auch eine höhere Zähligkeit besitzen (maximal $f q$) je nach den Symmetrien des betreffenden Kristallraumes. Für mehrere Auslöschungsgesetze mit den

Einzelzähligkeiten q_1, q_2, \dots, q_g ist die gleiche Betrachtung für die Größe $q_1 \cdot q_2 \cdot \dots \cdot q_g$ durchzuführen, wobei naturgemäß für eine Sorte von Streuzentren elementare und kompositionsmäßige Auslöschungen kombiniert sein können. Dadurch, daß die Auslöschungen als elementar betrachtet werden, ist die Punktlage im Kristallraum an die Örter der betreffenden Auslöschungsgesetze gebunden. Im Falle, daß mehrere Auslöschungsgesetze gleichzeitig gelten, die alle elementar sein sollen, muß die Punktlage auf den Schnittlinien der Örter der einzelnen Auslöschungsgesetze liegen.

Punktlagen, welche die Auslöschungen teils durch Komposition teils elementar ergeben sollen, besetzen nur einen Teil der Örter der beobachteten Auswahlregeln. Sind sie von kleinerer Zähligkeit als die allgemeine Punktlage des betreffenden Kristallraumes, so liegen sie auf Schnittlinien der Punktsymmetrieelemente mit den Örtern der entsprechenden Auslöschungsgesetze. Die explizite Darstellung der Auswahlregeln homogener Gitterkomplexe gibt über diese Beziehungen Aufschluß.

Ein Beispiel soll diese Schlußweise im einzelnen erläutern. Im Raumsystem \mathcal{B}_h^1 werde die Auswahlregel: $\succ(hkl)$ fehlt, wenn einer der Indizes ungerade beobachtet. Eine bestimmte Sorte von Streuzentren sei in der Zähligkeit 8 vorhanden. Wie läßt sich diese plazieren an Hand der beobachteten Selektion?

1. Die 8 Punkte bilden einen allgemeinen Achtpunktnr C_4 . Die beobachteten Auslöschungen müssen demzufolge sämtlich elementar sein. Als solcher Komplex kommt nur die Punktlage $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ in Betracht.

2. Die 8 Punkte bilden zwei Vierpunktnr C_2 . Dann müssen zwei der Auswahl-faktoren elementar, einer dagegen kompositionsmäßig bedingt sein. Möglich sind die Punktlagen: $\{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0] + [\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]\}$ und die hieraus durch zyklische Vertauschung der Koordinaten sich ergebenden.

3. Die 8 Punkte bilden vier Zweipunktnr C_{2v} . In diesem Falle müssen notwendig zwei Auswahl-faktoren kompositionsmäßig, einer dagegen elementar bedingt sein. Mögliche Punktlagen: $\{[00\frac{1}{4}] + [\frac{1}{2}0\frac{1}{4}] + [0\frac{1}{2}\frac{1}{4}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}]\}$ und die durch zyklische Vertauschung sich ergebenden.

4. Die 8 Punkte bilden acht Einpunktnr V_h . Alle Auslöschungen sind Kompositionsauslöschungen. Mögliche Punktlage ist: $\{[000] + [\frac{1}{2}00] + [0\frac{1}{2}0] + [00\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0] + [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}] + [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]\}$.

Die engen Lagebeziehungen unter den verschiedenen Punktlagen beruhen darauf daß das genannte Auslöschungsgesetz zu den kristallstrukturell wichtigen gehört. Man bemerkt, daß sie die Gesamtheit der Gitterpunkte darstellen, die sich als Schnittpunkte der in Raumsystemen \mathcal{B}_h als Träger von Symmetrieelementen und kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln möglichen Ebenen ergeben (siehe Seite 23). Die Betrachtung aller \mathcal{B}_h mit einfach primitiver Translationsgruppe zeigt, daß in allen diesen Raumsystemen bei den genannten Auslöschungen ein Achtpunktnr sich aus acht dieser Schnittpunkte (Gitterpunkte der Masche von $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ Elementarvolumen) zusammensetzt. Gleichgültig der erzeugenden Operation läßt er sich auf die acht möglichen Aufteilungen dieser 64 Punkte einengen. Für Sorten von Streuzentren, welche in größerer Anzahl im Raum der Nichtidentität vorkommen, ist die Diskussion ent-

sprechend zu erweitern: Sind beispielsweise von einer bestimmten Teilchensorte 46 Teilchen vorhanden, so läßt sich das beobachtete Auslöschungsgesetz durch Komposition von acht Zweipunktern C_{2v} , von welchen sich einer vollständig willkürlich wählen läßt, erhalten, usw. Bei einer 32-fach im Elementarparallelepiped enthaltenen Teilchensorte gilt dasselbe von Punktlagen C_2 , welche als acht Vierpunkter die geforderte Punktanordnung ergeben, wobei wiederum einer der Komplexe willkürlich fixiert werden kann. Für 64 Streuzentren ist dies schließlich mit einer achtmaligen Komposition von Punktlagen allgemeiner Lage möglich, indem dann acht Achtpunkter derart ineinander gestellt werden, daß korrespondierende Punkte Gitter von $\frac{1}{8}$ Maschenvolumen bilden. Wiederum ist eine der Punktlagen frei wählbar.

§ 6. Diskussion zonaler Auslöschungsgesetze.

Erzeugende Operationen zonaler und nur zonaler Auslöschungsgesetze haben eine unbestimmt rationale oder irrationale Koordinate neben mindestens einer bestimmt rationalen. Solange die gegenüber der Operation willkürliche Koordinate nicht als irrational (einschließlich hoch unbestimmt rational) festgelegt ist, bleibt offen, ob das Auslöschungsgesetz einfach zonal oder mehrfach zonal gilt. Sicher gilt in beiden Fällen das Gesetz zunächst einfach zonal für alle Punkte des zugehörigen geometrischen Ortes und erst eine spezielle Wahl innerhalb desselben führt auf eine mehrfach zonale, im Grenzfall nach (hkl) integrale Auswahlregel. Die Gesamtheit der möglichen Fälle folgt aus Tabelle I und II.

Bei der Analyse zonaler Auslöschungsgesetze ist die Lage der Zone, welche Träger der Auslöschungen ist, relativ zu den Symmetrieelementen wesentlich. Es sind zu unterscheiden:

a) Fall der Gleitspiegelung: Zone senkrecht zur Schar der Gleitspiegelebenen,

b) Fall der zwei- bzw. vierzähligen Drehung oder Schraubung: Zone in der Ebene senkrecht zur Achsenschar, wobei sich durch Transformation der Achsen diese Zone stets in eine der beiden Koordinatenrichtungen dieser Ebenen bringen läßt,

c) Fall der Drehspiegelung: Geeignete Wahl der Achsen führt auf Zonen parallel den drei Koordinatenrichtungen.

Dieses Resultat bedeutet: Die Zonen, in welchen elementare, zonale Auslöschungsgesetze gelten können, sind in ihrer Lage relativ zu den Symmetrieelementen eindeutig bestimmt, und zwar kommen als Träger solcher Auslöschungsgesetze allein die Zonen in einfachster Lage zu den Symmetrieelementenscharen in Betracht. Im Falle der Kompositionen, welche zonale Auslöschungen erzeugen, besteht ein solcher Zusammenhang nicht. Die Äquivalenzbetrachtungen werden sich jedoch auf die oben ausgezeichneten Zonen beschränken können, da jedes zonale Auslöschungs-

gesetz mit anderem Geltungsbereich a priori ein kompositionsmäßig bedingtes sein muß.

An erzeugenden Operationen zonaler Auslöschungsgesetze kommen unter den Symmetrioperationen die in Tabelle I verzeichneten in Frage, wobei zu beachten ist: durch Gleitspiegelung erzeugte, zonale Auslöschungen sind unabhängig zur Wahl der Punktlage vorhanden, während im Falle der Drehung und Schraubung Ebenen parallel zwei Koordinatenachsen, von denen eine die Drehungs- oder Schraubungsachsenrichtung besitzt, die Örter gleicher zonaler Selektion darstellen. Im Falle der Drehspiegelung beherbergen Geraden parallel den Koordinatenrichtungen, Punkte gleicher zonaler Selektion. Man erkennt aus dieser Feststellung, daß das Problem der zonalen Selektion in gewissem Sinne das zweidimensionale Gegenstück zur dreidimensionalen, integralen Selektion darstellt. Die Gleitspiegelung entspricht dabei im Zweidimensionalen der mehrfach primitiven Translationsgruppe des Dreidimensionalen, die Drehung und Schraubung der Spiegelung und Gleitspiegelung und schließlich die Drehspiegelung der Drehung und Schraubung. Diese Beziehung wird erlauben, die Ableitung der zonalen Auslöschungen und deren strukturanalytische Diskussion dem § 5 völlig analog zu gestalten.

An erzeugenden Operationen unter den Kompositionen sind diejenigen möglich, die den folgenden Bedingungen genügen:

a) Kompositionen von Punktlagen mit einem Freiheitsgrad (C_n oder C_{nv}), wobei die variable Koordinate parallel der Drehungs(Schraubungs-)richtung irrational oder höher unbestimmt rational sein muß. Die Zähligkeit der Komposition muß dabei mit den Abständen der Achsen untereinander in Übereinstimmung stehen. Da diese mit der Zähligkeit der Achsen verknüpft sind, steht auch die Komposition mit der Zähligkeit der Symmetrioperation, welche die komponierten Punktlagen in sich überführt, in Beziehung. Zudem setzen solche Kompositionen voraus, daß mehrere analoge Schären gleichwertiger Achsen parallel einer Richtung existieren. Die Richtung der Achsenschar bestimmt die Zonenachse der Zone, die Träger des zonalen, kompositionsmäßig bedingten Auslöschungsgesetzes wird. Solche Kompositionen sind, wie man leicht erkennt, mit einer Schar Gleitspiegelebenen senkrecht zu den Drehungs- oder Schraubungsachsen äquivalent, wie dies nach den allgemeinen Überlegungen naturgemäß sein muß. Solche Beziehungen sind im Falle der Pseudosymmetrien, in welchen Symmetrioperationen durch Kompositionen ersetzt werden, bedeutsam (siehe § 10).

b) Kompositionen von Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden: Dabei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Eine der Koordinaten in der Spiegelebene zeigt irrationales Verhalten, so daß die zweite Koordinate in der Spiegelebene und die Koordinate außerhalb derselben bestimmt rational sein müssen. Die Zähligkeit des Auslöschungsgesetzes muß dann mit dem Abstand der Spiegelebenen im Verhältnis der bestimmten Rationalität stehen. Erfolgt eine Komposition in ein und derselben Spiegelebene, ist also die Koordinate außerhalb derselben zur Operation invariant, so ist die Auswahlregel nur von einer Koordinate abhängig.

2. Die beiden Koordinaten in der Spiegelebene sind bestimmt rational, hingegen die dritte Koordinate (nicht in die Spiegelebene fallende) ist unbestimmt rational. Ein derart erzeugtes Auslöschungsgesetz ist im Gegensatz zu 1. unter allen Umständen mehrfach zonal, wobei die »Zonenperiode« sich aus dem Abstände der Spiegelebenen, welche die komponierten Punktlagen enthalten, ergibt. Die Dreierkomposition $[[0\ 0\ 0]]$, $[\frac{1}{3}\ 0\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{2}{3}\ 0\ \frac{1}{2}]$ führt z. B. auf ein zonales Gesetz in $[0\ 0\ 1]$, welches für $(h\ k\ 0)$, $(h\ k\ 2)$, . . . $(h\ k\ 2n)$. . . in gleicher Weise gilt.

c) Kompositionen von Punktlagen mit drei Freiheitsgraden: Dabei müssen sich zwei Koordinaten bestimmt rational (eine davon darf konstant sein) verhalten, während die dritte irrational sein muß.

Für die Strukturbestimmung sind jene zonalen Auslöschungsgesetze, welche in Zonen senkrecht zu Gleitspiegelebenenscharen Gültigkeit besitzen, besonders wesentlich (siehe § 9). In früheren Untersuchungen sind diese Zonen aus diesem Grunde die leitenden Zonen eines Raumsystems genannt worden. Da die Ebenen, parallel denen Scharen von Gleitspiegelebenen oder Spiegelebenen laufen, für die Raumsysteme isomorph einer bestimmten Klasse dieselben sind, haben alle Raumsysteme einer Klasse dieselben leitenden Zonen. Durch diese Betrachtung würde unter den Zonen, die elementare, zonale Auslöschungen enthalten, zunächst eine Gruppe ausgezeichnet. Bei einer erweiterten Betrachtung fällt diese Sonderstellung jedoch dahin, da dann sämtliche elementaren zonalen Auslöschungsgesetze in leitende Zonen fallen, sei es in leitende Zonen der Klasse oder der betreffenden Lauegruppe, sei es in leitende Zonen eines noch höher symmetrischen Raumsystems. Die relative Lage der Zonen, die Träger elementarer, zonaler Auslöschungen sind, läßt sich im Hinblick auf die Symmetrieelemente demzufolge auch folgend umschreiben: Elementare zonale Auslöschungsgesetze gelten in Zonen, welche in einer der 32 Klassen leitenden Charakter besitzen.

Im Falle einer allgemeinen Basisgruppe (entgegen dem Fall eines einzigen Gitterkomplexes) darf der einzelne Komplex eine nach $(h\ k\ l)$

integrale Selektion besitzen. Diese muß jedoch derart beschaffen sein, daß dadurch keine gemeinsamen, zusätzlichen Nullstellen auftreten können, da sonst die Zahl der geometrisch geforderten Auslöschungen größer als die Anzahl im Interferenzbild unterdrückter würde. Das bedingt, daß man das Selektionsverhalten einer Zone zunächst allgemein, ohne Betrachtung des Geltungsbereiches des einzelnen Auslöschungsgesetzes außerhalb der Zone untersuchen muß. Wie bereits bemerkt wurde, läßt sich diese Gesamtheit in einer Zone möglicher Auslöschungen durch eine völlig analoge Betrachtung zu § 5 finden, die sich jedoch nurmehr auf zweidimensionale Diskontinuen erstreckt. Die sämtlichen, in einer Zone möglichen Auslöschungsgesetze sind mit den Auslöschungsgesetzen des zweidimensionalen Diskontinuums, welches den beiden Koordinatenrichtungen außerhalb der Zonenachse parallel läuft, identisch. Im Falle rhombisch holodrischer Raumsysteme muß beispielsweise bei der Betrachtung der leitenden Zonen das ebene Raumsystem \mathbb{C}_{2v} senkrecht zur Achse der leitenden Zone hinsichtlich seiner Auslöschungen geprüft werden, um dadurch die Gesamtheit der zonalen Auslöschungen innerhalb der leitenden Zonen zu gewinnen. Da die dritte Koordinate außerhalb des ebenen Raumsystems, also parallel der Zonenachse bei einfachster Wahl des Koordinatensystems (es sei die Koordinate p) nicht interessiert, wenn die Zone allein und nicht das gesamte Indizesfeld untersucht wird, genügt es, die ebenen Diskontinuen einseitig (also im Sinne von Niggli-Polyá) zu betrachten. Wie bereits erwähnt, bestehen unter den Operationen der dreidimensionalen, integralen Selektion und der zweidimensionalen, zonalen Parallelen, die im Falle der zonalen Betrachtung die Gleitspiegelung beispielsweise als Analogon zur mehrfach primitiven Translationsgruppe erscheinen läßt, usw. Der Weg der Untersuchung des ebenen Diskontinuums ist dem in § 5 beschrifteten analog: auch hier wird man fragen, ob Orte bestehen, für deren Komplexe weniger als qz (z = Zähligkeit der allgemeinen Punktlage) Punkte notwendig sind, um ein q -zähliges Auslöschungsgesetz zu erzeugen. Diese Frage führt auf die Punktsymmetrien mit kleinerem z und auf die Orte elementarer Auslöschungen, für welche die Einzelpunktlage bereits in sich die beobachteten Auslöschungen enthält. Als unabhängig zur Wahl der Punktlage gültige Auslöschungsgesetze kommen nur in Betracht: Kantenhalbierung, Flächenzentrierung und Besetzung der $\frac{1}{4}$ -Masche des ebenen Gitters, da dies bei einfach primitiv gewählter Translationsgruppe die einzig möglichen Gleitkomponenten sind.

Um aus den Selektionseigenschaften des ebenen Raumsystems das Verhalten der Auslöschungen in seiner Gänze abzuleiten, muß zusätzlich die dritte Koordinate, die nicht in das ebene Diskontinuum fällt, be-

trachtet werden. Diese Koordinate bestimmt mit ihrem Verhalten bei Ausführung der Operationen, welche das zonale Gesetz erzeugen sollen, ob dieses nur zonal, oder mehrfach zonal oder integral gilt. Irrationale Differenzen in der p -Koordinate der einzelnen, nach zwei Dimensionen einander rational zugeordneten Punkte haben ein einfach zonales Auslöschungsgesetz zur Folge, unbestimmt rationale p -Differenzen ein mehrfach zonales und bestimmt rationale p -Differenzen ein integrales Auslöschungsgesetz. Der spezielle Fall, daß die p -Koordinate innerhalb der rationalen Anordnung konstant ist, führt auf ein Auslöschungsgesetz, das in gleicher Form, wie es in der betrachteten Zone auftritt, im ganzen Indizesfeld besteht. Unter diesen Gesichtspunkt gehört insbesondere der folgende Fall: Ist senkrecht zur betrachteten Zone eine Schar Spiegelebenen vorhanden, so wird p für Punktlagen auf den Spiegelebenen konstant sein. Damit ist aber das in der Zone gültige Auslöschungsgesetz in gleicher Form im gesamten Indizesfeld vorhanden, und es ist demzufolge eine Besetzung der Spiegelebenen allein ausgeschlossen, um durch Komposition von Punktlagen C_s ein beobachtetes, zonales Auslöschungsgesetz zu erzeugen. Um bei der Untergruppe \mathbb{C}_s^1 ein nur zonales Verhalten zu erzeugen, müssen zur Komposition in bezug auf \mathbb{C}_s^1 allgemeine Punktlagen benutzt werden, also zwei Komplexe der Zähligkeit $2t$, wenn t die Zähligkeit in der Spiegelebene bedeutet. Ist eine Basisgruppe aus einer Reihe von Streuzentrensorten aufgebaut, welche alle in der Anzahl 2 vorkommen, so ist für ein zonales Auslöschungsgesetz die Gleit Spiegelung als erzeugende Operation sichergestellt, da nach dem Gesagten die Zahl der vorhandenen Streuzentren nicht reichen würde, um durch Komposition bei der Untergruppe \mathbb{C}_s^1 das zonale Gesetz abzuleiten. Enthält eine solche Basis neben in der Zahl 2 vorhandenen Streuzentren solche der Anzahl vier, so gilt für eine Sorte dieser letztern, daß sie außerhalb der Spiegelebenen liegen muß, also sicher die Symmetriebedingung C_1 hat, wenn sich nicht aus andern Gründen die Spiegelung aus den erzeugenden Operationen ausschließen läßt.

Die geometrischen Aussagen eines zonalen Auslöschungsgesetzes ergeben eine Projektion der Basisgruppe auf die Koordinatenebene, mit welcher die Zonenachse nicht komplanar ist. Ohne den Geltungsbereich der Auslöschungen zu kennen, werden durch die zonalen Auslöschungsgesetze Geraden parallel der Zonenachse festgelegt, auf welchen die einzelnen Streuzentren zu lokalisieren sind. Auswahlregeln, die mehrfach zonal gelten oder nach (hkl) integral bestehen, erlauben erst, die Plätze innerhalb dieser eindimensionalen Bereiche zu fixieren. Sind keine solchen Auslöschungen vorhanden, so ist es der allgemeinen Intensitätsdiskussion vorbehalten, diese Aufgabe zu lösen. Wie eingangs betont, wird diese

sich auf die Auslöschungen der einzelnen Komplexe stützen müssen, um die Fälle, da eine Reihe von Streuzentren an der Intensität eines Reflexes keinen Anteil nehmen, überblicken zu können. Die Auswertung gestaltet sich gemäß den allgemein gegebenen Überlegungen. Im Falle mehrfach zonalen Auslöschungsgesetze ergibt die »Periode« der Zonen gleicher Auslöschungsgesetze unmittelbar den Wert der unbestimmt rationalen p -Koordinate. Nach dieser Richtung dürfte die Diskussion der Schichtliniendiagramme besonders wertvoll sein; ein Näherungsverfahren wird dann am Platze sein, wenn Schichtlinien angenäherte Übereinstimmung in ihren Intensitäten besitzen. Wie früher betont ist auch bei der mehrfach zonalen Selektion nicht nur der Fall mit der Intensität Null von Interesse, sondern auch eine gleiche Abfolge der Intensitäten innerhalb einer Schichtlinie dürfte eine wesentliche Feststellung sein (als mehrfach zonale Gleichheitsregel). Hinsichtlich der mit der Beobachtung eines Auslöschungsgesetzes verträglichen Freiheiten in der Wahl der Basiskoordinaten ist folgendes zu bemerken: Ein q -zähliges zonales Auslöschungsgesetz reduziert bei ursprünglich s unbekannten Koordinatentripeln in der Basis deren Zahl analog wie bei der integralen Selektion auf $\frac{s}{q}$ solche. Dabei sind jedoch die je q Koordinatentripel wegen der zonalen Auslöschungen nur nach zwei Koordinaten bestimmt; ihre dritte Koordinate (p in unserer Betrachtung) gehört mit den restlichen $\frac{s}{q}$ Koordinatentripeln zu den noch unbekannten Bestimmungsstücken der Basis. Diese Freiheit der dritten Koordinate läßt folgende Aussagen zu: Ein zonales Auslöschungsgesetz bleibt erhalten, wenn der Streufaktor in seinem imaginären Teil (seiner Phase) nur von dieser Koordinate abhängt. Ist das Streuzentrum ein mehratomiges Gebilde, so kann dasselbe in den verschiedenen Positionen eine beliebige Deformation in Richtung der Zonenachse des Auslöschungsgesetzes erfahren, ohne daß die zonale Auswahl unter den Reflexionen vernichtet würde. Erst die zusätzliche Forderung, daß die Streugebilde an den verschiedenen Orten unter ihren Teilchen gleiche Abstände besitzen sollen, bedingt, daß an den verschiedenen Orten geometrisch gleiche Teilchengruppen vorliegen. Wenn dieser zusätzlichen Forderung genügt wird, erhält der oben angeführte Fall, in welchem die Gleitspiegelung als erzeugende Operation gesichert gelten kann, eine entsprechend erweiterte Geltung.

Die Frage nach den erzeugenden Operationen der zonalen Auslöschungsgesetze erledigt sich analog derjenigen nach den erzeugenden Operationen der nach (hkl) integralen Auslöschungsgesetze. Wegen der stets vor-

handenen Äquivalenz von Kompositionen zu Symmetrioperationen gilt auch hier, daß sich lediglich entscheiden läßt, ob Kompositionen unter den erzeugenden Operationen notwendigerweise vorhanden sind. Die maßgebenden Überlegungen sind in § 5 enthalten. Als weiteres entscheidendes Kriterium tritt das zu Eingang des laufenden Paragraphen erwähnte, daß die von Symmetrioperationen erzeugten, zonalen Auslöschungsgesetze auf bestimmte, allgemein angebbare Zonen beschränkt sind.

Noch gelten für die verschiedenen leitenden Zonen einige allgemeine Beziehungen. Der Strukturanalytiker wird bei der Untersuchung der zonalen Gesetze so vorgehen, daß er unterscheiden wird, ob die Klasse eindeutig bekannt ist, oder ob sich nur die Lauesymmetrie ermitteln läßt, oder ob schließlich ein nur pseudohöheresymmetrisches Verhalten vorliegt. Für diese einzelnen Fälle ergibt sich:

a) Zonale Auslöschungsgesetze bei bekannter Klasse.

Die leitenden Zonen sind bei bekannter Klasse eindeutig gegeben. Ebenso folgt aus der Klassensymmetrie, in welchen weiteren Zonen durch Drehung oder Schraubung oder Drehspiegelung ein zonales Auslöschungsgesetz durch Symmetrioperationen erzeugt werden kann. Für die Äquivalenzbetrachtung der zonalen Auslöschungsgesetze, soweit sie als Raumgruppenkriterien zur Unterscheidung der Raumsysteme einer Klasse in Betracht kommen, genügt die Untersuchung der leitenden Zonen. Dabei ist wesentlich: Unter den Symmetrioperationen können keine äquivalenten Operationen existieren, da die geforderte Gruppe C_2 senkrecht zur Zonenachse ein durch Drehung oder Drehspiegelung erzeugtes zonales Auslöschungsgesetz automatisch zum nach (hkl) integralen Auslöschungsgesetz erheben würde. Ein zu einem Raumgruppenkriterium (d. h. zu einem zonalen Auslöschungsgesetz in der leitenden Zone eines Raumsystems) äquivalentes, zonales Auslöschungsgesetz kann innerhalb der zu einer Klasse isomorphen Raumsysteme nicht durch den speziellen Charakter des Gitterkomplexes (oder der Gitterkomplexe) bedingt sein, sondern geht auf die besondere Art der Ineinanderstellung der Gitterkomplexe zurück. Als äquivalente Operationen kommen somit unter diesen Bedingungen nur Kompositionen in Betracht.

b) Zonale Auslöschungsgesetze bei bekannter Lauegruppe.

In diesem Falle wird man zweckmäßig von der höchst symmetrischen Klasse der gefundenen Lauesymmetrie ausgehen, und deren leitende Zonen zunächst derart diskutieren, als ob diese Klasse sicher erwiesen wäre. Die Unsicherheit in der Klassenbestimmung wirkt sich daran anschließend

so aus, daß unter den äquivalenten Operationen der zonalen Auslöschungsgesetze nunmehr Symmetrioperationen, Drehungen oder Schraubungen oder Drehspiegelungen möglich sind. Die eingehende Darstellung der möglichen Beziehungen unter den 32 Klassen wird bei der Besprechung der Raumsystemsbestimmung erfolgen. Für den Fall, daß eine niedriger symmetrische Klasse vorliegt, ist die Lokalisierung der Streuzentren im Raum der Nichtidentität an bestimmte Orte gebunden. Diese Orte sind dabei mit den Spiegelebenen im höher symmetrischen Kristallraum identisch. Eine weitere Einschränkung ergibt sich daraus, daß Punkte solcher Orte in einzelnen Fällen notwendig nicht nur ein zonales Gesetz in einer Zone, sondern gleichzeitig in einer zweiten geben. In solchen Fällen sind Äquivalenzen in der niedriger symmetrischen Klasse von vornherein auf einen Teil der Raumsysteme der höchst symmetrischen Klasse beschränkt. Auch auf diesen Punkt wird der § 9 zurückkommen.

c) Zonale Auslöschungsgesetze außerhalb der Lauegruppe.

Solche Auslöschungen sind auf den betreffenden Kristallraum bezogen kompositionsmäßig bedingte Auslöschungen; sie sind dadurch ausgezeichnet, daß ein Kristallraum existiert, in welchem sie elementare Auslöschungen sein können. Die Betrachtung von Pseudosymmetrien wird daher die leitenden Zonen höherer Klassen bei der Untersuchung niedrigsymmetrischer besonders zu beachten haben.

§ 7. Diskussion serialer Auslöschungsgesetze.

Seriale Auslöschungsgesetze erfordern zwei irrationale Koordinaten neben einer bestimmt rationalen, damit sie einfach serial (und nur in dieser Weise) gelten. Ist jedoch eine der zur Operation willkürlichen Koordinaten nicht irrational, sondern unbestimmt rational, so gilt das Auslöschungsgesetz mehrfach serial. Die verschiedenen Ebenenserien liegen dabei alle in der Zone, welche durch die Achse der sich irrational verhaltenden Koordinate definiert wird. Sind beide Koordinaten statt irrational unbestimmt rational, so gilt das Gesetz zunächst in den beiden Gruppen von Ebenenserien der Zonen parallel der Koordinatenachsen in der Ebene senkrecht zur Schar der Drehungs- oder Schraubenachsen. Zudem aber sind in allen jenen Ebenenserien die gleichen Auslöschungen zu finden, welche sich aus diesen beiden Mannigfaltigkeiten durch Addition irgendwelcher zwei Tripel (hkl) ergeben.

Analog zu den zonalen Gesetzen ist auch bei den serialen Auslöschungsgesetzen die Lage der davon betroffenen Ebenenserie relativ zu den Symmetrieelementen wesentlich. An Symmetrioperationen sind nach Tabelle I Schraubung und Drehspiegelung allein als erzeugende Operationen

serialer Auslöschungsgesetze möglich. Die diesen Auslöschungsgesetzen zugehörigen Geltungsbereiche im Indizesfeld sind entweder Ebenenserien senkrecht zu Scharen von Schraubenachsen (die sich immer als Ebenen parallel zu einer Koordinatenebene wählen lassen) oder im Falle der Drehspiegelung Ebenenserien senkrecht zu Drehspiegelachsen¹⁾ (auch hier ist die Ebenenserie durch geeignete Wahl der Achsen stets in eine der Koordinatenebenen zu transformieren). Gilt eine serielle Auswahlregel für eine andere Ebenenserie, so kann dieselbe nicht eine elementare sein. Bei der Betrachtung der Ebenenserien senkrecht zu Dreh- oder Schraubenachsenscharen, welche die leitenden Ebenenserien eines Kristallraumes darstellen, muß folgender, früher abgeleitete Satz beachtet werden: Gehört eine leitende Ebenenserie einer leitenden Zone an, so ist ein in der leitenden Ebenenserie gültiges seriales Auslöschungsgesetz in der zonalen Selektion der betreffenden leitenden Zone enthalten. Es genügt demzufolge, die leitenden Ebenenserien zu diskutieren, welche außerhalb der leitenden Zonen liegen. Die Äquivalenzbetrachtungen sind somit gleichfalls auf diese Ebenenserien allein anzuwenden, da nur sie neue Resultate gegenüber § 6 liefern.

An Kompositionen, welche auf serielle und nur serielle Auswahlregeln führen, sind möglich:

a) Kompositionen von Punktlagen ohne Freiheitsgrad, wenn nur eine Koordinate zur Zähligkeit der Komposition sich bestimmt rational verhält. Das Gesetz gilt naturgemäß wegen der stets vorhandenen Rationalität der Abstände solcher Punktlagen mehrfach serial.

b) Kompositionen von Punktlagen mit einem Freiheitsgrad, wenn wie oben wiederum nur eine Koordinate bestimmt rational ist. Diese letztere muß die Koordinate parallel der Achsenschar sein, so daß dann die beiden andern, durch die Abstandsverhältnisse der Achsen gegebenen Koordinaten unbestimmt rational sein müssen. Die Auslöschungen sind wegen der stets rationalen Abstände der Achsen mehrfach serial. Wäre eine der beiden Koordinaten außerhalb der Achsenrichtung bestimmt rational (diejenige in der Achsenrichtung unbestimmt rational oder irrational), so würde das Gesetz ein zonales sein, da die beiden Koordinaten außerhalb

4) Im Falle der zweizähligen Drehspiegelachse (Inversion) kommen dabei sämtliche drei Koordinatenebenen in Frage, entsprechend der Unbestimmtheit der Achsenrichtung in diesem Falle. Für die vierzählige Drehspiegelachse ist die Achsenrichtung eindeutig gegeben; in jenem Falle muß natürlich stets der nichtprimitive Charakter der Operation in Betracht gezogen werden, indem man bei S_4 zunächst die Untergruppe C_2 allein betrachtet. Die sechszählige Drehspiegelachse betrachtet man in diesem Zusammenhang als $C_3 + C_2$.

der Achsenrichtung entweder beide bestimmt rational oder beide unbestimmt rational sind.

c) Kompositionen von Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden. Hierbei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Die beiden Koordinaten in der Spiegelebene sind irrational (bzw. unbestimmt rational), so daß die Koordinate außerhalb derselben bestimmt rational, die Zähligkeit der Komposition somit den Abstandsverhältnissen der beiden Spiegelebenen entsprechend beschaffen sein muß.

2. Eine Koordinate in der Spiegelebene ist bestimmt rational; die Auslöschungen gelten dann mehrfach serial, da der Abstand der Spiegelebenen stets eine rationale Größe darstellt.

In beiden Fällen muß die Komposition Punktlagen umfassen, welche auf Spiegelebenen liegen, die nicht ein und derselben Schar gleichwertiger angehören.

d) Kompositionen von Punktlagen mit drei Freiheitsgraden, wobei eine Koordinate bestimmt rational, die zwei andern entweder unbestimmt rational oder irrational sind.

Im Falle der allgemeinen Basisgruppe darf der einzelne Komplex, der mit andern eine Komposition bildet, in sich wohl integrale oder zonale Auslöschungen besitzen; wesentlich ist dabei nur, daß zum mindesten ein Komplex existiert, der die nur serialen Auslöschungen besitzt, damit nicht durch gemeinsame Nullstellen eine zonale oder integrale Auswahlregel sich ergeben kann. Das bedingt, daß nicht das seriale Verhalten einer Zone allein zu diskutieren ist, sondern ebensosehr jene zonalen und integralen Auslöschungsgesetze, die auf die betreffende Ebenenserie spezialisiert ein bestimmtes, seriales Auslöschungsgesetz ergeben. Die Gesamtheit aller dieser Auslöschungsgesetze einer bestimmten Ebenenserie folgt aus der Betrachtung eines eindimensionalen Diskontinuums, da die Auslöschungen der beiden Fälle miteinander identisch sind. Die Ableitung beschreitet dabei den vollständig analogen Weg, der in §§ 5 und 6 zum Ziel führte. Wiederum wird dabei der Geltungsbereich des Auslöschungsgesetzes im Indizesfeld durch die Koordinaten außerhalb des eindimensionalen Diskontinuums bestimmt. Auf die einzelnen Möglichkeiten erübrigt sich nach der eingehenden Darstellung der vorangehenden Paragraphen einzutreten.

Die geometrischen Aussagen serialer Auslöschungsgesetze sind die folgenden: Durch ein seriales Auslöschungsgesetz der Zähligkeit q werden unter den s zunächst unbekannten Koordinaten tripeln innerhalb einer rationalen Gruppe von Punkten q Koordinaten festgelegt. Es bleiben somit $\frac{s}{q}$ vollständig unbe-

stimmte Koordinatentripel, während in allen andern nur zwei Koordinaten (und zwar stets dieselben zwei Koordinaten) unbekannt bleiben. Geometrisch wird durch ein seriales Auslöschungsgesetz die Lokalisierung der Streuzentren auf Ebenen parallel der Ebenenserie, die Träger des Auslöschungsgesetzes ist, in bestimmten Abständen voneinander fixiert. Die Lage der Streuzentren innerhalb dieser Ebenen ist eine zunächst völlig willkürliche, die sich erst aus eventuell vorhandenen integralen oder zonalen Auslöschungsgesetzen oder einer Betrachtung der Intensitäten überhaupt ergeben kann. Ein Streuzentrum kann nach zwei Koordinaten in seinem Streufaktor imaginäre Anteile besitzen, ohne das seriale Auslöschungsgesetz zu vernichten. Ein mehratomiges Streuzentrum kann nach zwei Koordinaten eine beliebige Deformation erfahren und bleibt in allen derart möglichen Deformationen mit ein und demselben serialen Auslöschungsgesetz verträglich. Die Bedingung, daß ein Streuzentrum an verschiedenen Orten im Kristallraum gleiche innere Teilchenabstände besitzen soll, bedeutet noch keine Wiederholung in Parallelstellung, sondern es ist eine beliebige Rotation der Teilchengruppen gegeneinander mit der Drehungs- oder Schraubenachse als Rotationsachse möglich. Nur für eine Rotation um volle Perioden 2π ergibt sich Parallelstellung der Streuzentren.

Die Unterscheidung von serialen Auslöschungsgesetzen nach der Art der leitenden Ebenenserien (Ebenenserien der Klasse, der Lauegruppe, der höher symmetrischen Lauegruppen) geschieht analog den Zonen in § 6.

a) Seriale Auslöschungsgesetze bei bekannter Klasse.

Eindeutig bestimmte Klassen lassen ohne weiteres die möglichen leitenden Ebenenserien angeben, immer natürlich unter Beachtung des Satzes von Seite 43. Auch hier läßt sich eine Ausschließung der Symmetrioperationen unter den äquivalenten Operationen einer serialen Selektion aussprechen: Ein seriales Auslöschungsgesetz, das ein Raumgruppenkriterium ist (also in der leitenden Ebenenserie eines Raumsystems gilt), kann in den Raumsystemen isomorph der betreffenden Klasse kein ihm äquivalentes besitzen, das durch den speziellen Charakter der Gitterkomplexe bedingt wäre. Es kann nur die besondere Komposition von Gitterkomplexen sein, die eine dem serialen Raumgruppenkriterium äquivalente Selektion bedingen kann. An erzeugenden Operationen kommen in diesem Falle somit nur Schraubung und Komposition in Frage. Dabei kann die Komposition naturgemäß keine Punktlagen auf den Drehungsachsen verwenden, da damit notwendig zonale oder integrale Auslöschungen verbunden wären. In einem Raumsystem, welches Drehungs-

achsen besitzt, sind dementsprechend zur Komposition mehr Punktlagen notwendig, als im Falle des Raumsystemes mit Schraubenachsen. Besitzt das erste Raumsystem nur Drehungsachsen, das andere entsprechende Schraubenachsen mit reiner Schraubung, so müssen im ersten Raumsystem so viele allgemeine Punktlagen komponiert werden, um das seriale und nur seriale Verhalten des zweiten zu erzeugen, als die Zähligkeit der betreffenden Drehungs- resp. Schraubungsachsen beträgt. Weitere Komplexe können hernach auf den Drehungsachsen gewählt werden, weil die erste, allgemeine Komposition jede zonale oder integrale Selektion vernichtet.

b) Seriale Auslöschungsgesetze bei bekannter Lauesymmetrie.

Auch im Falle der serialen Selektion wird bei der Diskussion einer Lauegruppe zweckmäßig von der höchst symmetrischen Klasse ausgegangen. In der Lauegruppe als leitende Ebenenserien überhaupt mögliche können sich gegenüber der höchst symmetrischen Klasse verschieden verhalten: Entweder sind sie in einer der leitenden Zonen dieser Klasse enthalten, und ihre Diskussion ist demzufolge in den unter § 6 gemachten Bemerkungen enthalten, oder sie sind auch in der höchst symmetrischen Klasse leitende Ebenenserien außerhalb der leitenden Zonen geblieben. Dieser Fall allein fällt hierher. Damit eine Erweiterung der möglichen Äquivalenzen eintritt, das heißt, unter die erzeugenden Operationen neben Komposition und Schraubung noch die Drehspiegelung tritt, muß eine Klasse mit reiner Drehung (Schraubung) und eine solche mit reiner Drehspiegelung gleicher Zähligkeit oder mit Zähligkeiten, die einen gemeinsamen Teiler besitzen, in der betreffenden Lauegruppe vorhanden sein. Die ins Einzelne gehende Darstellung für die verschiedenen Lauegruppen ist § 9 vorbehalten.

c) Seriale Auslöschungsgesetze außerhalb der Lauegruppe.

Solche Auslöschungen sind notwendigerweise kompositionsmäßig bedingte, jedoch insofern spezielle dieser Art, als die Kompositionen derselben als Pseudosymmetrieelemente aufgefaßt werden können. Die Untersuchung der Anklänge an höhere Symmetrie wird neben den pseudoleitenden Zonen die entsprechenden Ebenenserien in gleicher Weise berücksichtigen müssen.

§ 8. Die Bestimmung der Translationsgruppe.

Die Bestimmung der Translationsgruppe gründet sich auf die Untersuchung der nach (hkl) integralen Selektion. Zunächst wird gefragt, ob eine Folge von Auslöschungen vorhanden ist, welche

ihrem Bau nach durch eine mehrfach primitive Translationsgruppe bedingt sein könnte. Hernach stellt sich die Frage, welche weiteren Operationen des Diskontinuums den Operationen einer mehrfach primitiven Translationsgruppe äquivalent sind. Strukturtheoretisch ist dann die Gesamtheit dieser erzeugenden Operationen als gleich wahrscheinlich zu betrachten und daher als gleichberechtigt der gesamten weitem Diskussion zugrunde zu legen.

Die Äquivalenzbetrachtung erledigt sich als Spezialfall der integralen Selektion, wie sie in ihrer allgemeinen Form in § 5 behandelt wurde. Die von den mehrfach primitiven Translationsgruppen geforderten Auslöschungen führen insofern auf spezielle, nach $(h\ k\ l)$ integrale Auslöschungsgesetze, als die ihnen entsprechenden, rationalen Punktanordnungen besondere, nämlich die der mehrfach primitiven Bravais-Gitter darstellen müssen. Die Zähligkeit der Auslöschungsgesetze und die Form der ihnen zugeordneten Kongruenzen sind dadurch allgemein festgelegt. Bei normaler Wahl der Achsen treten lediglich zwei- oder dreizählige Auswahl-faktoren auf und zwar maximal deren zwei. Die Kongruenzen haben bei normaler Achsenwahl die Moduln 2 oder 3. Diese Eigenschaften der von mehrfach primitiven Translationsgruppen erzeugten Auslöschungsgesetze bedingen zwei für die Strukturanalyse wesentliche Konsequenzen: einmal ist dadurch die Zahl der integralen, kristallstrukturell wichtigen Auslöschungsgesetze als eine relativ kleine Mannigfaltigkeit festgelegt, und zudem genügt es offenbar, zur Feststellung der Primitivität der Translationsgruppe einen Teil des Indizesfeldes zu betrachten.

Unter den mehrfach primitiven Translationsgruppen sind zwei Typen zu unterscheiden:

a) solche mit Punktanordnungen, die im Sinne des § 2 primitive Teilmengen bilden. Die von der Translationsgruppe erzeugte, rationale Punktanordnung läßt sich nicht weiter in Teilmengen zerlegen; hierher gehören die einfach zentrierten (flächenzentriert und innenzentriert) Translationsgruppen und die rhomboedrische Translationsgruppe.

b) solche mit Punktanordnungen, welche sich in kleinere primitive Teilmengen zerlegen lassen. Einziger Fall ist die allseits flächenzentrierte Translationsgruppe, welche eine Zerlegung in zwei einfach flächenzentrierte Anordnungen zuläßt.

Bei a) entspricht der Translationsgruppe gemäß unserer Festsetzung ein einziger Auswahlfaktor, bei b) hingegen sind zwei Auswahl-faktoren vorhanden, entsprechend der Umformung des viergliederigen Ausdruckes

$$[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)}] \text{ in } [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}].$$

Daraus ergibt sich, daß die Mannigfaltigkeit der Äquivalenzen für die allseits flächenzentrierte Translationsgruppe eine wesentlich größere sein muß, als für die beiden einfach zentrierten Translationsgruppen. Die Diskussion soll für die einzelnen Fälle getrennt erfolgen; zunächst werde jedoch die Wahl der Identitätsperioden überhaupt der entsprechenden Prüfung unterworfen.

a) Die Wahl der Identitätsperioden.

Integrale Auslöschungsgesetze können eine zu kleine Identitätsperiode vorläuschen, indem die fehlenden Reflexe übersehen und die vorhandenen dementsprechend falsch indiziert werden. Derartige Auslöschungsgesetze besitzen die folgenden Auswahlaktoren:

$$[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\frac{2\pi i}{3}h} + e^{\frac{4\pi i}{3}h}]; [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\frac{\pi i}{2}h}]; \dots$$

im Falle einer einzigen reduzierten Achse. Sie stellen Produkte solcher Faktoren dar, wenn mehrere Achsen reduziert sind, etwa im Falle, daß alle drei Achsen halbiert erscheinen, folgendermaßen:

$$[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}].$$

Damit von den drei Koordinatenachsen n reduziert erscheinen, sind n erzeugende Operationen von entsprechenden Auslöschungsgesetzen notwendig. Die Symmetrieeoperationen ergeben nur eine beschränkte Mannigfaltigkeit von Achsenreduktionen; darüber orientieren die folgenden Sätze:

a) Eine Symmetrieeoperation der Zähligkeit n kann eine Identitätsperiode maximal auf den Bruchteil $1/n$ ihrer wahren Länge reduzieren.

b) Eine Symmetrieeoperation kann nur Achsen reduzieren, welche zu den Symmetrieelementen in bestimmten Lagebeziehungen stehen, nämlich: Achsen senkrecht auf Spiegelebenen, Achsen senkrecht auf Drehungsachsen, Achsen in Gleitspiegelebenen, Achsen parallel Schraubenachsen. Nur im Falle der Drehspiegelung kommt eine Reduktion aller Achsen in Frage.

c) Durch Symmetrieeoperationen kann in den Raumsystemen mit einer charakteristischen Untergruppe höchstens eine Achse, in Raumsystemen mit zwei charakteristischen Untergruppen können maximal zwei Achsen reduziert sein, während erst in den Raumsystemen mit drei charakteristischen Untergruppen die Möglichkeit der Reduktion aller drei Achsen besteht.

Für eine bestimmte Klasse lassen sich somit die elementar möglichen Achsenreduktionen ihrem Charakter nach allgemein angeben. Immer besteht dann die Möglichkeit, daß durch Komposition diese elementaren und beliebige weitere Reduktionen bewirkt werden. In diesem Sinne

bleibt die Wahl der Identitätsperioden immer willkürlich; sehr oft wird die Bestimmung in chemisch komplex gebauten Basisgruppen auch lediglich den Sinn haben, Pseudoperioden festzusetzen.

b) Innenzentrierte Translationsgruppe.

Die integrale Auswahlregel: $\ast(hkl)$ fehlt, wenn $h + k + l = \text{ungerade}$ besagt zunächst nur, daß zu jedem Streuzentrum am Orte $[m\ n\ p]$ ein hinsichtlich seines Streuverhaltens gleich beschaffenes am Orte $[m + \frac{1}{2}\ n + \frac{1}{2}\ p + \frac{1}{2}]$ gehört. Es ist die Aufgabe der strukturtheoretischen Interpretation des Auslöschungsgesetzes, festzustellen, welche Operationen in den verschiedenen Kristallräumen eine solche Anordnung zu erzeugen vermögen, und mit welcherlei Punktlagen dies möglich ist. Die Gesamtheit dieser innenzentriert gebauten Basisgruppen müssen hinsichtlich der Innenzentrierung (die hier allein interessiert) als topologisch gleich angesehen werden. Den einfachsten Fall stellt die innenzentrierte Translationsgruppe insofern dar, als in den entsprechenden Kristallräumen zu jedem Aufpunkt im Kristallraum unabhängig zur Wahl von m, n, p ein ihm identischer an der Stelle $[m + \frac{1}{2}\ n + \frac{1}{2}\ p + \frac{1}{2}]$ gehört. Die Lokalisierung der Streuzentren ist daher in keiner Weise an irgendwelche Örter gebunden, wie dies etwa im Falle der durch Gleitspiegelung innenzentrierten Komplexe zutrifft.

Die Gesamtheit der erzeugenden Operationen ist folgende:

I. Symmetrieeoperationen.

Operationen parallel den Koordinatenachsen (achsenparallele Operationen), die innenzentrierte Komplexe erzeugen, sind:

1. Gleitspiegelung mit diagonalen Gleitkomponente für die Punkte der Ebene, welche parallel den Gleitspiegelebenen und mitten zwischen zwei solchen liegt, z. B. $[m\ n\ \frac{1}{2}] + [m + \frac{1}{2}\ n + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$.

2. Digonale Schraubung für die Punkte der Geraden, welche parallel den Schraubenachsen laufen und sich in der Mitte zweier, diagonal miteinander verbundener Schraubenachsen befinden, z. B. $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ p] + [\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ p + \frac{1}{2}]$.

3. Tetragonale Schraubung, zugleich digonale Drehung für die Punkte auf den Achsen rein digonaler Drehung, z. B. $[\frac{1}{2}\ 0\ p] + [0\ \frac{1}{2}\ p + \frac{1}{2}]$.

4. Inversion für Punkte, die in der Mitte räumlich miteinander verbundener Symmetriezentren liegen, z. B. $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}] + [\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}]$.

5. Tetragonale Drehspiegelung: für Punkte, welche im Schnitt der reinen digonalen Drehungsachsen mit den Ebenen liegen, welche den Drehspiegelebenen parallel liegen und sich mitten zwischen zwei solchen befinden, z. B. $[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}] + [0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$.

Operationen nach Symmetrieelementen diagonal zu den Koordinatenachsen (diagonale Symmetrieelemente).

1. Gleitspiegelung mit Gleitkomponente in Richtung $[111]$ für Punkte der Gleitspiegelebene selbst, z. B. $[m\ m\ p] + [m + \frac{1}{2}\ m + \frac{1}{2}\ p + \frac{1}{2}]$.

2. Digonale Schraubung für Punkte der Geraden in den Ebenen der Schraubenachsen, welche den Schraubenachsen als Mittellinien parallel laufen, z. B. $[[m\ m + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]] + [[m + \frac{1}{2}\ m\ \frac{1}{2}]]$.

Daraus folgt: Ein Raumsystem kann dann und nur dann innenzentrierte Komplexe besitzen, deren Innenzentrierung auf Symmetrieeoperationen beruht (elementar innenzentrierte Punkthaufen), wenn es eine der Untergruppen

$$\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_2^2, \mathcal{C}_3, \mathcal{C}_4, \mathcal{C}_6$$

besitzt. Die Lage der Örter derart gebauter Komplexe ist für jede der Untergruppen eindeutig festgelegt.

Die neben diesen Untergruppen vorhandenen weiteren Untergruppen bestimmen, welcher Art die Punktlagen auf den Örtern innenzentrierter Komplexe sind, ob sich darunter Punktlagen mit Eigensymmetrien $\neq C_1$ befinden, oder ob sie Punktlagen enthalten, welche nicht nur innenzentriert, sondern mehrfach rational oder höher rational gebaute Komplexe ergeben. Aus der Diskussion der Schnittlinien der Örter innenzentrierter Komplexe mit den Punktsymmetrieelementen der zusätzlichen Untergruppen folgen die verschiedenen Sorten von Punktlagen, welche innenzentrierte Komplexe bilden und die Anzahlen, mit welchen solche spezielle, innenzentrierte Komplexe vorkommen. Aus der Untersuchung der Schnittlinien mit den Örtern von Auswahlregeln, die die Operationen der zusätzlichen Untergruppen erzeugen, ergeben sich die mehrfach rationalen Punktanordnungen. In der expliziten Darstellung¹⁾ der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln sind diese Angaben bereits enthalten.

II. Kompositionen.

Eine zweite Gruppe zur innenzentrierten Translationsgruppe äquivalenter Operationen repräsentieren die Kompositionen, welche eine innenzentrierte Punktanordnung ergeben. Kompositionen dieser Art sind dadurch ausgezeichnet, daß sie (Gleichheit der »Kompositionsperiode«²⁾ mit der Identitätsperiode vorausgesetzt) stets homogen sind. Für die einzelnen Punktlagen bieten sich zur Komposition folgende Möglichkeiten:

a) Punktlagen ohne Freiheitsgrad: Punktlagen, welche in sich keine Selektion besitzen, die demzufolge sich der durch Komposition erzeugten Innenzentrierung überlagern würde, sind nur solche der Zähligkeit 4 in allen Klassen und zudem der Zähligkeit 3 in den kubischen Klassen. Alle andern Punktlagen ohne Freiheitsgrad besitzen

1) Siehe die eingangs angegebenen Tabellen über die triklinen, monoklinen, rhombischen und tetragonalen Raumgruppen. Die kubischen, rhomboedrischen und hexagonalen Raumsysteme werden in gleicher Weise demnächst ihre Darstellung finden.

2) Der Vektor, der die Grundpunkte der beiden komponierten Komplexe verbindet, muß auf die Identitätsperioden bezogen die Komponenten $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$ besitzen. Die Innenzentrierung darf sich nicht auf eine Unterperiode der Basis beziehen.

Komplexe, welche in sich einen bestimmt rationalen Bau und damit entsprechende elementare Auslöschungen zeigen. Zur Komposition, die auf Innenzentrierung und nur auf Innenzentrierung führt, ist daher in jeder Klasse nur das symmorphes Raumsystem mit seinen Punktlagen der Zähligkeit 4 (ev. 3) befähigt.

b) Punktlagen mit einem Freiheitsgrad: Analog gilt hier: Nur Punkte der höchstzähligen Drehungsachsen in den Raumsystemen C_n , D_n , C_{nh} und Punkte auf den höchstzähligen Achsen C_{nv} in den Raumsystemen C_{nv} und D_{nh} kommen unter den Punktlagen mit einem Freiheitsgrad für Kompositionen, welche innenzentrierte und nur innenzentrierte Komplexe ergeben, in Frage. Alle andern Achsen C_n oder C_{nv} sind an sich bereits Träger weiterer Auslöschungen, welche zu den kristallstrukturell wichtigen gehören, besitzen also Gitterkomplexe, welche in sich bereits einen rationalen Bau aufweisen.

c) Punktlagen mit zwei und drei Freiheitsgraden können allgemein komponiert werden, abgesehen von jenen Bereichen, die innerhalb von Örtern elementarer Auslöschungsgesetze liegen. Indessen sind Spiegelebenen und Punktlagen C_1 nie als Ganzes Träger solcher, wenn die Translationsgruppe einfach primitiv ist.

Um zu entscheiden, in welchen Raumsystemen innenzentrierte und nur innenzentrierte Kompositionsanordnungen resultieren, ist die Kenntnis der in einem Raumsystem enthaltenen symmorphen Untergruppen wesentlich. Es steht somit die Möglichkeit, durch Komposition innenzentrierte (und nur innenzentrierte) Punkthaufen zu bilden, zu den elementar derart gebauten Punktanordnungen in einem gewissen Reziprozitätsverhältnis, indem es gerade die Symmetrieoperationen der nicht symmorphen Raumsysteme waren, welche innenzentrierte Komplexe erzeugten.

Die Forderung, daß ein Punkthaufen innenzentriert und nur innenzentriert sei, ist im Falle einer Basisgruppe aus einer einzigen solchen Gruppe von Punkten besonders wesentlich. Ist die Basis hingegen aus einer Reihe solcher mit verschiedenen Sorten von Streuzentren aufgebaut, so ist nur zu fordern, daß die einzelnen Komplexe weder elementar noch kompositionsmäßig weitere Nullstellen ergeben. Nachdem die gesamte integrale Selektion festgestellt wurde, kann hieraus für die Lokalisierung der Streuzentren eine Reihe von Verboten aufgestellt werden, indem man für die in der Basis vertretenen Teilchenanzahlen prüft, welche Bereiche des Kristallraumes bei einer gleichzeitigen Besetzung eine über die beobachtete Selektion hinausgehende Auswahl unter den Reflexionen ergeben würden.

c) Einfach flächenzentrierte Translationsgruppe.

Im Falle des Auslöschungsgesetzes $\triangleright(hkl)$ fehlt, wenn eine lineare Verbindung $h+k$ oder $k+l$ oder $l+h = \text{ungerade}$, muß sich aus dem resultierenden Strukturvektor der Basis der Auswahlfaktor $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$ oder $[1 + e^{\pi i(k+l)}]$ oder $[1 + e^{\pi i(l+h)}]$ abspalten lassen, der auf die rationale Punktanordnung $\{[m\ n\ p] + [m + \frac{1}{2}\ n + \frac{1}{2}\ p]\}$ oder $\{[m\ n\ p] +$

$\{[m n + \frac{1}{2} p + \frac{1}{2}]\}$ oder $\{[m n p] + [m + \frac{1}{2} n p + \frac{1}{2}]\}$ führt. Da keine weiteren integralen Auslöschungen beobachtet sein sollen, ist dieser Faktor zudem der einzige, der sich als von den Variablen h, k, l allein abhängiger Anteil des Strukturvektors \mathfrak{S}_g ausklammern läßt. Wiederum kann es eine entsprechend einfach flächenzentrierte Translationsgruppe sein, die diese Auslöschungen bedingt. Dieser Schluß fordert aber zunächst, daß alle mit dieser Translationsgruppe äquivalenten Operationen streng ausgeschlossen werden. Deren Mannigfaltigkeit zeigt die folgende Zusammenstellung:

Äquivalente Symmetrieoperationen:

1. Gleitspiegelung mit diagonalen Gleitkomponente, wenn die Punktlage auf der Gleitspiegelebene selbst liegt. Zentrierte Koordinatenebene parallel zur Gleitspiegelebene, z. B. $\{[m n 0]\} + [m + \frac{1}{2} n + \frac{1}{2} 0]$.

2. Gleitspiegelung mit achsenparalleler Gleitkomponente für Punkte der Ebenen parallel den Gleitspiegelebenen in der Mitte zweier solcher. Zentrierte Fläche je nach Lage der Gleitkomponente eine der Koordinatenebenen senkrecht zur Gleitspiegelebene, z. B. $\{[m n \frac{1}{2}]\} + [m + \frac{1}{2} n \frac{3}{2}]$.

3. Digonale Drehung für die Punkte der Geraden, welche den Digyren parallel laufen und sich in der Mitte von zwei, diagonal miteinander verbundenen Drehungsachsen befinden. Zentrierte Koordinatenebene senkrecht zur Schar der Drehungsachsen, z. B. $\{[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} p]\} + [\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} p]$.

4. Digonale Schraubung für die Punkte der Geraden, welche parallel den Schraubenachsen laufen und sich in der Mitte zwischen zwei achsenparallel verbundenen Schraubenachsen befinden. Zentrierte Koordinatenebene parallel zur Schraubenachsenschar, z. B. $\{[\frac{1}{2} 0 p]\} + [\frac{3}{2} 0 p + \frac{1}{2}]$.

5. Digonale Schraubung diagonal zu den Koordinatenachsen für Punkte der Schraubenachsen selbst. Zentrierte Fläche parallel zur Ebene der Schraubenachsen¹⁾, z. B. $\{[m m + \frac{1}{2} 0]\} + [m + \frac{1}{2} m 0]$.

6. Tetragonale Drehung für die Punkte auf den digonalen Drehungsachsen¹⁾, z. B. $\{[\frac{1}{2} 0 p]\} + [0 \frac{1}{2} p]$.

7. Inversion für die Punkte, welche sich in der Mitte zwischen zwei Symmetriezentren befinden, deren Verbindungsvektor die Richtung $[110]$ bzw. $[1\bar{1}0]$ oder eine daraus durch zyklische Vertauschung sich ergebende besitzt, z. B. $\{[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]\} + [\frac{3}{2} \frac{3}{2} 0]$ bzw. $[\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0] + [\frac{3}{2} \frac{1}{2} 0]$.

8. Tetragonale Drehspiegelung für die Punkte im Schnitt der reinen digonalen Achsenschar mit den Drehspegelebenen¹⁾, z. B. $\{[\frac{1}{2} 0 0]\} + [0 \frac{1}{2} 0]$.

Man erkennt hieraus, daß zur elementaren Erzeugung einfach flächenzentrierter Anordnungen die Untergruppen \mathfrak{G}_s^2 , \mathfrak{G}_2^1 , \mathfrak{G}_2^2 , \mathfrak{G}_4^1 , \mathfrak{G}_4^2 , \mathfrak{G}_4^3 in einer Raumgruppe notwendigerweise enthalten sein müssen. Alle andern Raumgruppen besitzen einen Kristallraum, in welchem es nur mittels Kompositionen gelingt, derart gebaute Punkthaufen zu erzeugen.

¹⁾ In diesem Falle wird man durch Achsentransformation (Drehung der a_1 - und a_2 -Achse in der Ebene (001) um 45°) das einfach primitive, tetragonale Bravais-Gitter einführen.

Äquivalente Kompositionen:

Wie im Falle der innen-zentrierten Translationsgruppe ist auch jede einfach flächenzentrierende Komposition eine homogene Komposition. Die Identitätsperiode muß dabei mit der Kompositionsperiode übereinstimmen. An einzelnen Kompositionen ergeben sich prinzipiell dieselben wie bei den innen-zentrierten Punktanordnungen, insbesondere gilt dasselbe, was die Örter von Komplexen anbetrifft, deren Komposition auf einfach flächen-zentrierte und nur einfach flächenzentrierte Anordnungen führen soll. Die Konsequenzen sind mutatis mutandis dieselben.

d) Allseits flächenzentrierte Translationsgruppe.

Der Auswahlregel: $\gg(hkl)$ fehlt für gemischte Indizes« entspricht der Ausdruck $[1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$ als Auswahlfaktorenaggregat. Die Aussage, die seine Existenz auf die Geometrie der Basis ergibt, fordert eine Zerlegung der gesamten Basispartikeln in einer solchen Weise, daß zu $[[m \ n \ p]]$ die drei weiteren Punkte $[[m + \frac{1}{2} \ n + \frac{1}{2} \ p]]$, $[[m + \frac{1}{2} \ n \ p + \frac{1}{2}]]$ und $[[m \ n + \frac{1}{2} \ p + \frac{1}{2}]]$ gehören. Diese Anordnung von Punkten kann auf eine allseits flächenzentrierte Translationsgruppe zurückgehen, aber ebenso gut kann eine der nachfolgend verzeichneten, äquivalenten Operationen vorliegen.

Die Punktanordnung der allseitigen Flächenzentrierung kann erzeugt werden durch folgende Operationen:

Symmetrieeoperationen:

a) Die Translationsgruppe ist einfach flächenzentriert. Dieser Fall ist implizite in Fall c) enthalten, da dann lediglich nach Operationen gefragt werden muß, welche neben der durch die Translationsgruppe gegebenen Flächenzentrierung eine weitere Fläche zentrieren. Diese Überlegungen führen gegenüber der einfach flächenzentrierten Translationsgruppe und deren Äquivalenzen zu keinem grundsätzlich neuen Resultat.

b) Die Translationsgruppe ist einfach primitiv. Um dann die allseitige Flächenzentrierung durch Symmetrieeoperationen zu erzeugen, muß ein Raumsystem zum mindesten zwei charakteristische Untergruppen besitzen, von denen je eine eine einfache Flächenzentrierung erzeugt. An möglichen Raumsystemen kommen zudem nur solche mit zwei charakteristischen Untergruppen in Betracht, die beide geradzählig sind. Alle andern Raumsysteme können bei einfach primitiver Translationsgruppe eine allseitige Flächenzentrierung nur durch Kompositionen (ganz oder teilweise) erhalten. An Kombinationen von Symmetrieeoperationen, welche auf allseits flächenzentrierte Komplexe führen, sind möglich:

Gleitspiegelung + Gleitspiegelung
 Gleitspiegelung + digonale Drehung
 Gleitspiegelung + digonale Schraubung
 Digonale Drehung + digonale Drehung
 Digonale Schraubung + digonale Schraubung
 Digonale Drehung + digonale Schraubung
 Tetragonale Schraubung, gleichzeitig digonale Drehung
 Tetragonale Drehspiegelung.

Außer den zwei letztgenannten Fällen sind alle andern unmittelbar durch Kombination aus dem unter c) Gesagten abzuleiten. Neu sind lediglich die Örter für die tetragonalen Symmetrieelemente: nämlich im Falle der tetragonalen Drehung Geraden parallel den Drehungsachsen, welche mitten zwischen zwei diagonal miteinander verbundenen tetragonalen Schraubenachsen, die gleichzeitig digonale Drehungsachsen sind, liegen. Z. B. $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} p]$, $[\frac{1}{2} \frac{3}{2} p]$, $[\frac{1}{2} \frac{3}{2} p + \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} p + \frac{1}{2}]$. Für die tetragonale Drehspiegelung: die Punkte in der Mitte zwischen räumlich miteinander verbundenen Drehspiegelzentren, z. B. $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Alle andern Örter sind Schnittgeraden oder Schnittpunkte von den früher erwähnten Örtern einfacher Flächenzentrierung.

Kompositionen:

a) Die Translationsgruppe ist einfach flächenzentriert. Dann ist wie im Falle, daß in einem einfach primitiven Raumsystem eine einfach flächenzentrierte Anordnung durch Komposition erhalten wurde, zu der translationsgruppenmäßig bestimmten Flächenzentrierung eine zweite durch Komposition zu erzeugen. Diese Kompositionen sind den bereits beschriebenen völlig analog.

b) Die vorhandenen Punktlagen zeigen im Bau ihrer Gitterkomplexe bereits einfache Flächenzentrierung. Durch Komposition läßt sich diese wie bei a) zur allseitigen Flächenzentrierung ergänzen.

c) Die einzelnen Punktlagen bilden keine rationalen Punktanordnungen. Dann muß die allseitige Flächenzentrierung ganz durch Kompositionen erzeugt werden. Von solchen Kompositionen sind alle Punktlagen auf Örtern einfacher, kristallstrukturell wichtiger Auslöschungsgesetze ausgeschlossen, da jedes derselben (ausgenommen die oben behandelten einfach flächenzentrierten) zusammen mit der allseitigen Flächenzentrierung auf eine dreifache Achsenreduktion führen würde.

Punktlagen ohne Freiheitsgrad: Vier Einpunktnr., oder ein Einpunktnr. + ein Dreipunktnr., nicht aber zwei Zweipunktnr., da dieser Fall unter a) oder b) fällt.

Punktlagen mit einem Freiheitsgrad: Vier Punktlagen auf höchstwertigen Drehungsachsen C_n oder C_{nv} .

Punktlagen mit zwei und drei Freiheitsgraden können wie im Falle der einfach flächenzentrierten Translationsgruppe ohne Einschränkung komponiert werden, solange nicht Örter elementarer Auslöschungsgesetze besetzt werden.

d) Rhomboedrische Translationsgruppe.

Das nach (hkl) integral gültige Auslöschungsgesetz: „ (hkl) fehlt, wenn $h - k + l$ nicht durch drei teilbar“ (bei schiefhexagonaler Achsenwahl), ist wie bei den übrigen, mehrfach primitiven Translationsgruppen nicht ein hinreichendes Kriterium für die rhomboedrische Translationsgruppe. Diese darf dann erst als gesichert gelten, wenn die nachfolgend angegebenen, zu ihr äquivalenten Operationen ausgeschlossen werden können.

An äquivalenten Symmetrieeoperationen kommt nur eine dreizählige Operation in Frage, und zwar, da bei der rhomboedrischen Punktanordnung alle drei Koordinaten Zusatzglieder besitzen, nur die trigonale Schraubung. Die rhomboedrische Anordnung ergibt sich durch die trigonale Schraubung für die Punkte der Geraden, welche im Schwerpunkt der in (004) von den trigonalen Schraubenachsen gebildeten, gleichseitigen Dreiecke die Ebene (004) durchstoßen.

An äquivalenten Kompositionen fallen in Betracht:

a) Punktlagen ohne Freiheitsgrad: Es gibt weder Dreipunktner noch Kombinationen von drei Einpunktnern noch eine solche eines Einpunktners mit einem Zweipunktner unter den Punktlagen ohne Freiheitsgrad, welche zueinander im Verhältnis der Rhomboederbedingung stehen.

b) Punktlagen mit einem Freiheitsgrad: Auf eine Rhomboedergruppe führen die Kompositionen von Punktlagen auf den Achsen $[004]_{00}$, $[004]_{\frac{1}{3}\frac{2}{3}}$ und $[004]_{\frac{2}{3}\frac{1}{3}}$. Dabei können Punktlagen ohne Freiheitsgrad vertreten sein, jedoch nicht solche Punktlagen mit einem oder ohne Freiheitsgrad, welche einem geometrischem Ort eines elementaren Auslöschungsgesetzes angehören.

c) Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden: Es kommen hierfür nur die Punktlagen C_s in Frage, welche Spiegelebenen parallel der Trigylenschar angehören, da nur dort Punktlagen mit den von der Rhomboederanordnung geforderten Abständen voneinander vorkommen.

d) Punktlagen mit drei Freiheitsgraden: Deren Komposition kann in beliebiger Weise erfolgen unter Beachtung der Örter elementarer Auslöschungen, indem keine Besetzung derselben in einer solchen Weise erfolgen darf, welche eine über die zur Rhomboederbedingung gehörige Zahl von Auslöschungen hinausgehende Zahl verbotener Reflexe fordern würde.

Die vorliegende Zusammenstellung der Äquivalenzen für die einzelnen mehrfach primitiven Translationsgruppen läßt deutlich erkennen, daß ein nach (hkl) integrales Auslöschungsgesetz in keiner Weise ein eindeutiges Kriterium für den Nachweis einer mehrfach primitiven Translationsgruppe sein kann. Wenn sich ein Eindeutigkeitsbeweis auch nur teilweise leisten läßt, dürfte die Untersuchung der möglichen Äquivalenzen doch das beste Mittel sein, um eine Übersicht über die mit den beobachteten Auslöschungen verträglichen, topologisch gleichen Basisgruppen hinsichtlich ihres möglicherweise translationsgruppenmäßig bedingten, rationalen Anteils zu gewinnen.

§ 9. Bestimmung des Raumsystems.

Die Bestimmung des Raumsystems hängt wesentlich davon ab, ob die Klasse, der das gesuchte Raumsystem isomorph sein muß, eindeutig erkannt wurde. Der gesamte Gang der Diskussion der Raumgruppenkriterien wird durch eine sichere Klassenbestimmung wesentlich abgekürzt. Wegen dieser prinzipiellen Bedeutung, die der Klassenbestimmung zukommt, sollen die Wege der Raumgruppenbestimmung für bekannte Klasse und für nur bekannte Lauesymmetrie voneinander getrennt skizziert werden. Es wird angenommen, daß die Lauesymmetrie sich auf alle Fälle eindeutig ermitteln lasse; ist auch dies nicht der Fall, so muß die Diskussion auf eine noch breitere Basis gestellt werden. Diese ergibt sich jedoch leicht aus dem Paragraphen, der von der Ermittlung der Pseudosymmetrien handelt.

Aus der Klasse oder andernfalls erweitert aus der Lauesymmetrie lassen sich die in Betracht kommenden, leitenden Zonen und Ebenenserien angeben. Deren Betrachtung ist für die Unterscheidung der Raumsysteme einer Klasse hinreichend. Wenn im folgenden von zonalen oder serialen Auslöschungsgesetzen die Rede ist, so sind damit stillschweigend stets Auslöschungen innerhalb der leitenden Zonen und Ebenenserien verstanden.

a) Zonale Raumgruppenkriterien und deren Diskussion.

Um das zonale Verhalten eines Raumsystems erschöpfend diskutieren zu können, ist es notwendig, neben der Gesamtheit möglicher, zentraler Auswahlregeln diejenige der möglichen integralen Auslöschungsgesetze überblicken zu können. Die zonalen Raumgruppenkriterien sind analog den Gesetzen, die über den Charakter der Translationsgruppe entscheiden, spezielle Fälle der überhaupt möglichen, zonalen Auslöschungsgesetze. Alle zonalen Raumgruppenkriterien haben die Gleitspiegelung als erzeugende Operation, und es ist demzufolge die Mannigfaltigkeit der Gleitspiegelungen im Diskontinuum, welche die Mannigfaltigkeit zentraler Raumgruppenkriterien festlegt. Der Charakter der zonalen Raumgruppenkriterien ist demzufolge auf eine kleine Zahl von Möglichkeiten beschränkt: Die Zähligkeit der zonalen Raumgruppenkriterien ist $2v$, wenn der Elementarbereich v -fach primitiv ist. Bei der üblichen Wahl der Elementarbereiche ist somit die maximale Zähligkeit gleich 8. Die Art der Gleitkomponenten bestimmen die Form der dem Auslöschungsgesetz entsprechenden Kongruenz. Im Falle, daß die Schar der Gleitspiegelebenen durch die übrigen Symmetrieelemente im Raume nicht vervielfacht wird, ergeben sich zwei mögliche Typen von Kongruenzen:

Gleitkomponente parallel zu einer Koordinatenachse, die Kongruenz betrifft nur einen der Indizes, nämlich denjenigen, der mit der betreffenden Koordinate im Strukturvektor multiplikativ verknüpft auftritt.

Gleitkomponente diagonal zu den Koordinatenachsen, die Kongruenz spricht eine Bedingung für die Summe der beiden Indizes aus.

Bei einfach primitiver Translationsgruppe sind als Komponenten der Gleitvektoren nur die Werte 0 und $\frac{1}{2}$ möglich. Die Auslöschungen sind demzufolge durch Kongruenzen nach dem Modul 2 darstellbar. Bei mehrfach primitiver Translationsgruppe ist neben diesen Werten der Wert $\pm \frac{1}{4}$ möglich, so daß die Kongruenzen gegebenenfalls den Modul 4 besitzen.

Werden die Gleitspiegelebenen durch die übrigen Symmetrieelemente nicht in Form einer Parallelschar, sondern in Form mehrerer solcher vervielfacht, so werden dadurch die Kongruenzen nicht geändert; sie

treten jedoch mit vertauschten Indizes mehrfach auf und sind gleichzeitig zu erfüllen, damit ein Reflex (hkl) die Intensität Null erhält.

Die strenge Diskussion des Selektionsverhaltens der leitenden Zonen einer Klasse oder einer Lauegruppe darf nicht nur die mit der zonalen Selektion äquivalenten, zonalen Auslöschungsgesetze betrachten, sondern muß ebenso alle integralen Auslöschungsgesetze prüfen, die eine Form besitzen, welche für eine bestimmte Zone spezialisiert ein Verhalten ergibt, das den möglichen Gleitkomponenten entspricht. Der Bau aller Komplexe, die in einer Zone ein von einer bestimmten Gleitkomponente gefordertes Verhalten ergeben können, läßt sich allgemein angeben. Für den Fall, daß die Basisgruppe aus einer einzigen rationalen Anordnung besteht, muß verlangt werden, daß diese ein zonales und nur zonales Gesetz besitzt. Wird jedoch eine Basis aus einer Reihe solcher aufgebaut, so kann ein Teil derselben sehr wohl Träger eines integralen Auslöschungsgesetzes sein, welches auf die untersuchte Zone spezialisiert das beobachtete Auswahlverhalten unter den Reflexen ergibt. Notwendig ist im Hinblick auf diese weitergehende Selektion nur, daß die Zahl der Nullstellen des resultierenden Strukturvektors dadurch nicht erhöht wird, was mit den beobachteten Auslöschungen unvereinbar wäre.

Zunächst sollen für die einzelnen Fälle zonaler Raumgruppenkriterien die überhaupt möglichen Äquivalenzen zusammengestellt werden. Es wird dabei davon ausgegangen, daß eine Reihe von Zonen Auslöschungen aufweisen, welche — wie oben angeführt — als von Gleitspiegelungen erzeugt denkbar sind. Für die Gesamtheit dieser zonalen Auslöschungsgesetze soll dann die Frage nach den ihnen äquivalenten gestellt werden. Sind mehrere Zonen dieser Art vorhanden, so ist es von wesentlicher Bedeutung, ob die Zonen ihrem Selektionsverhalten nach gleichwertig, oder bereits ihrem Selektionsverhalten nach ungleichwertig sind. Die beiden Möglichkeiten sollen als symmetrischer und unsymmetrischer Fall unterschieden werden. Während der unsymmetrische Fall ein hinreichendes Kriterium gegen eine höhere Symmetrie darstellt, ist umgekehrt der symmetrische Fall für eine höhere Symmetrie, deretwegen die Gleichwertigkeit bestehen könnte, eine zwar notwendige, nicht aber hinreichende Bedingung. Die nachfolgende Diskussion läßt die Symmetrieverhältnisse zunächst völlig außer Betracht. Es wird sich anschließend ergeben, wie die Mannigfaltigkeit der äquivalenten Operationen eine Einschränkung dadurch erfährt, daß die Lauesymmetrie oder die Kristallklasse selbst bekannt ist. Wenn der hier skizzierte Weg in dieser Hinsicht auch nicht der strukturanalytischen Methodik entspricht, so gibt er andererseits den besten Überblick über die allgemein vorhandene Mannigfaltigkeit von Äquivalenzbeziehungen.

A. Eine einzige Zone sei Träger eines möglicherweise durch Gleitspiegelung erzeugten Auslöschungsgesetzes.

Die betreffende Zone wählen wir als $[004]$, da eine einfache Transformation unter zyklischer Vertauschung von Koordinaten und Indizes die Verhältnisse in den Zonen $[400]$ und $[040]$ aus den hier dargestellten ableiten läßt. An zonalen Raumgruppenkriterien sind die folgenden möglich:

I. $(h k 0)$ fehlt, wenn $h = \text{ungerade}$.

Die zugehörige rationale Punktanordnung lautet: $\{\llbracket mn p \rrbracket + \llbracket m + \frac{1}{2} n p' \rrbracket\}$. Dabei ist $p \neq p'$. Mögliche erzeugende Operationen:

a) Gleitspiegelung parallel (004) mit achsenparalleler Gleitkomponente. Das entsprechende Auslöschungsgesetz gilt nach $\llbracket mn p \rrbracket$ integral.

b) Digonale Drehung um $[040]$ mit $m = \frac{1}{2}$. Die Punktlage muß $(400)_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ angehören.

c) Digonale Schraubung um $[400]$ mit $n = 0$ oder $\frac{1}{2}$. Die Punktlage liegt in $(040)_0$ oder $(040)_{\frac{1}{2}}$.

d) Inversion mit $m = \frac{1}{2}$ und $n = 0$ oder $\frac{1}{2}$. Die Punktlage liegt auf $[004]_{\frac{1}{2}, 0}$ oder $[004]_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$.

e) Komposition gemäß dem obigen Schema. Ausgeschlossen sind Kompositionen, welche nur Punktlagen in einer zu (004) parallelen Spiegelebene umfassen. Das zonale Gesetz I kann aus einem nach (hkl) integralen hervorgehen. Dies ist möglich, wenn einfach flächenzentrierte Komplexe mit (010) als zentrierter Fläche oder a -kantenzentrierte Komplexe vorliegen. Die entsprechenden Äquivalenzen siehe unter Translationsgruppe.

II. $(h k 0)$ fehlt, wenn $k = \text{ungerade}$.

Zugehörige rationale Punktanordnung: $\{\llbracket mn p \rrbracket + \llbracket mn + \frac{1}{2} p' \rrbracket\}$ mit $p \neq p'$. Mögliche erzeugende Operationen:

a) Gleitspiegelung parallel (004) mit achsenparalleler Gleitkomponente.

b) Digonale Drehung um $[400]$ mit $n = \frac{1}{2}$. Punktlagen auf $(040)_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$.

c) Digonale Schraubung um $[040]$ mit $m = 0$ oder $m = \frac{1}{2}$. Punktlagen auf $(400)_0$ oder $(400)_{\frac{1}{2}}$.

d) Inversion mit $m = 0$ oder $m = \frac{1}{2}$ und $n = \frac{1}{2}$. Punktlagen auf den Geraden $[004]_{0, \frac{1}{2}}$ und $[004]_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$.

e) Die analogen Kompositionen wie unter I.

Das zonale Gesetz II kann eine Spezialisierung eines nach (hkl) integralen Gesetzes darstellen. Die entsprechenden Komplexe müssen einfach flächenzentrierten Bau mit (400) als zentrierter Fläche oder b -kantenzentrierten Bau aufweisen.

III. $(h k 0)$ fehlt, wenn $h + k = \text{ungerade}$.

Zugehörige rationale Punktanordnung: $\{\llbracket mn p \rrbracket + \llbracket m + \frac{1}{2} n + \frac{1}{2} p' \rrbracket\}$, wobei $p \neq p'$. Mögliche erzeugende Operationen:

a) Gleitspiegelung an (004) mit diagonalen Gleitkomponente. Punktlage beliebig.

b) Digonale Schraubung um $[400]$ mit $n = \frac{1}{2}$. Punktlagen auf $(040)_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$.

4) $p \neq p'$ soll symbolisch ausdrücken, daß p und p' zueinander nicht bestimmt rational sind.

c) Digonale Schraubung um $[040]$ mit $m = \frac{1}{2}$. Punktlagen auf $(400)_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$.

d) Inversion mit $m = \frac{1}{2}$ und $n = \frac{1}{2}$ oder $m = \frac{1}{2}$ und $n = \frac{3}{2}$. Punktlagen der Geraden $[004]_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}$ und $[004]_{\frac{1}{4}, \frac{5}{4}}$.

Kompositionen nach obigem Schema mit derselben Einschränkung wie I. Dieses zonale Gesetz ergibt sich aus einem nach (hkl) integralen, wenn basisflächenzentrierte oder innenzentrierte Komplexe vorliegen.

IV. $(h k 0)$ fehlt, wenn h oder $k = \text{ungerade}$.

Zugehörige rationale Punktanordnung: $\{[mnp] + [m + \frac{1}{2}n p'] + [mn + \frac{1}{2}p''] + [m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p'']\}$. Da keine Symmetrieoperation auf eine solche Anordnung führt, ist die Mannigfaltigkeit beschränkt. Sie läßt sich folgend zusammenfassen:

a) Es ist kein nach (hkl) integraler Anteil vorhanden. Dann sind zwei Fälle möglich:

1. Es ist die Punktanordnung eine rein kompositionsmäßige. Sie darf dabei wie alle vorangehenden Kompositionen keine Punktlagen in einer Spiegelebene $(004)_0$ oder $(004)_{\frac{1}{2}}$ umfassen.

2. Es liegt eine Komposition von zwei Punktanordnungen der Fälle I, II oder III vor, wobei die eine Zweierkombination elementar, ihre Ergänzung zur Viererkombination hingegen kompositionsmäßig gegeben wäre. Möglich sind die Kombinationen: I + II oder III, II + III oder I und III + I oder II.

b) Es ist ein nach (hkl) integraler Anteil vorhanden: Für diesen sind die Äquivalenzen unter der entsprechenden Translationsgruppe nachzusehen. Zum integralen kommt zusätzlich ein zonaler Anteil, so daß durch Kombination die vier Punkte des obigen Schema resultieren, wobei aber von den Größen p, p', p'', p''' je zwei einander gleich sind. Darüber orientiert das Schema:

Es fehlt (hkl) , wenn

Damit ist zur Viereranordnung zu kombinieren
der Fall:

$h = \text{ungerade}$

II, III

$k = \text{ungerade}$

I, III

$h + k = \text{ungerade}$

I, II

$h + l = \text{ungerade}$

II, III

$k + l = \text{ungerade}$

I, III

$h + k + l = \text{ungerade}$

I, II

h oder $k = \text{ungerade}$

Die Gesamtselektion ergibt sich nach (hkl)

$h + k$ oder $h + l = \text{ungerade}$

integral. Die Komplexe sind im ersten Falle solche von $\frac{1}{4}$ -Basismasche. Im zweiten allseits flächenzentrierte.

Schließlich ist als erzeugende Operation noch eine vierzählige Symmetrieoperation möglich, welche zwei p -Werte $+p$ und zwei solche $-p$ besitzt.

Diese Eigenschaft erfüllt die tetragonale Drehspiegelung, welche in der Tat für die Punkte der Geraden $[004]_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}$ das verlangte zonale Auslöschungsgesetz ergibt, wobei — entsprechend dem digonalen Anteil dieser Operation — das Gesetz: $\times(hkl)$ fehlt, wenn $h + k = \text{ungerade}$ nach (hkl) integral gilt.

V. $(h k 0)$ fehlt, wenn h oder k oder $\frac{1}{2}(h + k) = \text{ungerade}$.

Die rationale Punktanordnung, die diesem Gesetz sich zuordnen läßt, lautet:

$$\{[mnp] + [m + \frac{1}{2}n p_1] + [m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p_2] + [mn + \frac{1}{2}p_3] + [m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p_4] +$$

$[[m + \frac{1}{4}n + \frac{3}{4}p_5]] + [[m + \frac{3}{4}n + \frac{1}{4}p_6]] + [[m + \frac{3}{4}n + \frac{1}{4}p_7]]$. Analoge Überlegungen wie bei Fall IV ergeben, daß das rein zonale Gesetz nur kompositionsmäßig gelten kann. Elementar kann nur ein Teil des Gesetzes sein, ausgenommen im Falle der allseits flächenzentrierten Translationsgruppe, wo die vier weiteren Punkte durch Gleitspiegelung, mit der Gleitkomponente $\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$ erzeugt werden können. Die Glieder mit den Zusatzwerten $\frac{1}{4}$ sind nur durch Inversion zu erhalten, da die digonale Schraubung wegen ihres Zusatzwertes $\frac{1}{2}$, die digonale Drehung wegen der linearen Verbindung zweier Indizes ausscheidet.

Das geforderte Selektionsverhalten kann integral nach (hkl) auftreten, wenn folgende Gitterkomplexe (oder entsprechende Kombinationen solcher) vorliegen:

1. Allseits flächenzentriert mit Zentrierung der $\frac{1}{4}$ -Basismasche.
2. Diamantgitterkomplex.
3. Basis mit zentrierter $\frac{1}{4}$ -Basismasche.

B. Zwei Zonen seien Träger von möglicherweise durch Gleitspiegelung erzeugten Auslöschungsgesetzen.

Der Vergleich der beiden zonalen Auslöschungsgesetze wird erkennen lassen, ob der symmetrische oder der unsymmetrische Fall vorliegt. Wenn die beiden Zonen als $[400]$ bzw. $[040]$ gewählt werden, so gehören folgende Kombinationen von Auslöschungsgesetzen zum symmetrischen Fall:

- $(0kl)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$,
- $(0kl)$ fehlt, wenn $k = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt, wenn $h = \text{ungerade}$,
- $(0kl)$ fehlt, wenn $k + l = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt, wenn $h + l = \text{ungerade}$,
- $(0kl)$ fehlt, wenn k oder $l = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt, wenn l oder $h = \text{ungerade}$,
- $(0kl)$ fehlt, wenn l od. $\frac{1}{2}(2k+l) = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt, wenn l od. $\frac{1}{2}(2h+l) = \text{ungerade}$.

Diese Fälle allein können mit einer höheren Symmetrie verträglich sein, d. h. bei Anwesenheit von Symmetrieoperationen bestehen, welche die beiden Zonen ineinander überführen. Alle unsymmetrischen Kombinationen von zwei zonalen Auslöschungsgesetzen sind damit unvereinbar.

Gegenüber A. besitzt der unsymmetrische Fall keine neuen Möglichkeiten an erzeugenden Operationen, da alle anderen Symmetrieoperationen als die bereits angeführten, zweizähligen die Zonen vervielfältigen und damit einander gleichwertig machen würden. Es erhebt sich somit lediglich für den symmetrischen Fall die Frage, ob Symmetrieoperationen existieren, welche zusätzlich den bereits erwähnten für die Erzeugung der zonalen Auslöschungen in Frage kommen. Neben diesen werden wie im unsymmetrischen Fall reine Kombinationen der Fälle A. zu je zweien vorliegen können, so daß die dort gegebene Darstellung als erschöpfend gelten darf.

Zusätzliche Symmetrieeoperationen für den symmetrischen Fall:

a) $(0kl)$ fehlt für $k = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt für $h = \text{ungerade}$.

Rationale Punktanordnung demzufolge: $\{[mn p] + [m' n + \frac{1}{2} p] + [m + \frac{1}{2} n' p] + [m' + \frac{1}{2} n' + \frac{1}{2} p]\}$. Hierfür kommt als zusätzliche erzeugende Operation in Betracht: Tetragonale Drehung um $[004]$ mit $m = n + \frac{1}{2}$ oder $m = -n + \frac{1}{2}$. Die Punktlagen liegen auf der Ebene $(410)_{\frac{1}{2}}, (4\bar{1}0)_{\frac{1}{2}}$.

b) $(0kl)$ fehlt für $k + l = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt für $h + l = \text{ungerade}$.

Rationale Punktanordnung: $\{[mn p][m' n + \frac{1}{2} p + \frac{1}{2}] [m + \frac{1}{2} n' p + \frac{1}{2}] [m' + \frac{1}{2} n' + \frac{1}{2} p]\}$. Zusätzlich der Kombinationen von A. ist auch die tetragonale Schraubung mit $\frac{1}{2}c$ als Schraubungskomponente als erzeugende Operation möglich: Tetragonale Schraubung, zugleich digonale Drehung um $[004]$ mit $m = n + \frac{1}{2}$ oder $m = -n + \frac{1}{2}$. Punktlagen in den Ebenen $(410)_{\frac{1}{2}}, (4\bar{1}0)_{\frac{1}{2}}$.

c) $(0kl)$ fehlt für $l = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt für $l = \text{ungerade}$.

Rationale Punktanordnung: $\{[mn p][m' n p + \frac{1}{2}] [m n' p + \frac{1}{2}] [m' n' p]\}$. Als erzeugende Operation tritt weiterhin auf: Tetragonale Schraubung, zugleich digonale Drehung um $[004]$ mit $m = n$ oder $m = -n$. Punktlagen von $(410)_0, (4\bar{1}0)_0$.

d) $(0kl)$ fehlt für k oder $l = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt für h oder $l = \text{ungerade}$.

Dabei ist bei rein elementarer Erzeugung der Auslöschungen stets ein integraler Anteil vorhanden. Die rationale Punktanordnung lautet dann $\{[mn p][m' n + \frac{1}{2} p] [m + \frac{1}{2} n' p] [m' + \frac{1}{2} n' + \frac{1}{2} p] [m + \frac{1}{2} n + \frac{1}{2} p + \frac{1}{2}] [m' + \frac{1}{2} n p + \frac{1}{2}] [m n' + \frac{1}{2} p + \frac{1}{2}] [m' n' p + \frac{1}{2}]\}$. Diese Auslöschungen werden auch erzeugt von der Achsenschar \mathbb{E}_4^2 , also tetragonalen Drehung im Falle innenzentrierter Translationsgruppe, wenn $m = n + \frac{1}{2}$ oder $-n + \frac{1}{2}$.

e) $(0kl)$ fehlt für $l = \text{ungerade}$ oder $\frac{1}{2}(2k + l) = \text{ungerade}$ und $(h0l)$ fehlt für $l = \text{ungerade}$ oder $\frac{1}{2}(2h + l) = \text{ungerade}$.

Auch in diesem Falle ist bei elementarer Erzeugung stets ein integraler Anteil vorhanden. Die rationale Punktanordnung lautet: $\{[mn p][m' n + \frac{1}{2} p + \frac{1}{2}] [m + \frac{1}{2} n' p + \frac{1}{2}] [m' n' p]\}$ und die dazu innenzentrierten Punkte. Diese Punkte gehen auch aus der Anwendung der Achsenschar \mathbb{E}_4^2 auf einen Punkt hervor, wenn $m = n + \frac{1}{2}$ oder $-n + \frac{1}{2}$ ist.

Durch Kombination der unter A. angegebenen Fälle leitet man leicht die Art der Gitterkomplexe ab, welche die genannten Auslöschungsgesetze nach (hkl) integral statt zonal ergeben würden.

C. Mehr als zwei Zonen seien Träger von möglicherweise durch Gleitspiegelingung erzeugten Auslöschungsgesetzen.

An Fall B. schließt zunächst der Fall mit drei leitenden Zonen an: Entweder drei selbständige Zonen, oder drei gleichwertige Zonen. Auch hier soll der letztere Fall im Gegensatz zum ersteren als der symmetrische bezeichnet werden. Die Unterscheidung der beiden Fälle ist grundsätzlich dieselbe wie bei B. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang folgendes: Die trigonale Drehung, welche die drei Zonen einander

gleichwertig macht, kann selbständig nicht als erzeugende Operation zonaler Auslöschungsgesetze in Frage kommen, insbesondere nicht für solche zonale Auswahlregeln, deren Form einer im Diskontinuum möglichen Gleitspiegelung entspricht. Daraus geht hervor, daß der Fall dreier gleichwertiger Zonen gegenüber dem unsymmetrischen keine zusätzlichen Operationen aufweisen kann und damit im Gegensatz zu Fall B. steht. Für drei Zonen ergibt sich demnach eine Gesamtselektion, welche durch rein additive Kombination der Fälle A. bzw. $A. + B.$ resultiert. Im Falle, daß vier Zonen eine Auswahlregel zeigen, welche auf Gleitspiegelung zurückgehen kann, sind je zwei der vier Zonen gleichwertig: $[400]$ und $[040]$ neben $[410]$ und $[4\bar{1}0]$. Die vorhandenen Äquivalenzen ergeben sich durch rein additive Kombination der Fälle B. Sechs Zonen der geforderten Art sind zu dreien einander gleichwertig; es liegt somit ein Verhalten vor, das aus unmittelbarer Kombination von Fällen A. hervorgeht. Neun leitende Zonen zerfallen in eine Gruppe von drei und eine solche von sechs Zonen, die unter sich gleichwertig sind. Die erstere Gruppe ist reine Kombination von Fällen A., die letztere eine Kombination von Fällen B.

Die Zahl der vorhandenen äquivalenten Operationen wird nun dadurch wesentlich eingeschränkt, daß die Symmetrie der Kristallstruktur zum Teil bekannt ist. Dem Gang der Strukturanalyse angepaßt werden dabei die Fälle unterschieden: Kristallklasse eindeutig festgestellt und Lauesymmetrie eindeutig erkannt. Die Diskussion soll für die beiden Fälle getrennt durchgeführt werden.

I. Die Kristallklasse hat sich eindeutig bestimmen lassen.

Nach dem früher angegebenen Satz kommen unter den äquivalenten Operationen eines zonalen Raumgruppenkriteriums nur Kompositionen, aber keine Symmetrieoperationen vor. Durch die eindeutige Klassenbestimmung ist sicher gestellt, welche Zonen senkrecht zu ihrer Achse eine Schar \mathcal{C}_s besitzen. Alle jene zonalen Auslöschungsgesetze, welche durch digonale Drehung oder Schraubung, tetragonale Drehung oder Schraubung, Inversion und tetragonale Drehspiegelung erzeugt werden, werden dadurch, daß die Zone eine leitende ist, notwendig zum nach (hkl) integralen Gesetz erhoben. Wird zum Beispiel in der Klasse C_{2v} versucht, ein zonales Gesetz durch digonale Drehung zu erzeugen, indem $m = \frac{1}{4}$ gesetzt wird, so fügt zwar die digonale Drehung (oder Schraubung) zu $[\frac{1}{4}np]$ einen Punkt $[\frac{3}{4}\bar{n}p]$ (oder $\frac{3}{4}\bar{n}p + \frac{1}{2}$), jedoch die Spiegelung (Gleitspiegelung) an (100) gleichzeitig zu $[\frac{1}{4}np]$ einen Punkt $[\frac{3}{4}np]$ (oder $\frac{3}{4}np + \frac{1}{2}$). Die durch Spiegelung oder Gleitspiegelung verbundenen Punkte führen aber auf ein entsprechendes integrales Gesetz.

Weil unter den äquivalenten Operationen die Komposition allein vortreten ist, folgt, daß bei der Existenz eines zonalen und nur zonalen Gesetzes, wenn die Auslöschungen nicht durch Gleitspiegelung erzeugt werden, notwendig zum mindesten eine Komposition vorhanden sein muß. Wären nämlich alle Gitterkomplexe oder Gruppen solcher Träger integraler Auslöschungsgesetze, so müßte, auch wenn diese integralen Gesetze verschiedene wären, eine größere Zahl von Auslöschungen beobachtet werden, als der rein zonalen Auswahlregel entspricht. Für die oben angegebenen integralen Auslöschungsgesetze, die durch Spezialisierung auf die betreffende Zone das geforderte Verhalten ergeben, bestehen nämlich in allen Fällen gemeinsame Nullstellen, so daß die Zahl solcher für den resultierenden Strukturvektor erhöht sein müßte.

Im Einzelfalle gestaltet sich die Untersuchung folgendermaßen. Wenn in einer Reihe von leitenden Zonen bestimmte Auslöschungsgesetze beobachtet und deren zonaler und nur zonaler Charakter sichergestellt wurde, so kommen als mit diesen Auslöschungen vereinbar die folgenden Raumsysteme in Betracht: Erstens das Raumsystem, welches nur Untergruppen \mathbb{C}_s^1 besitzt (symorphes Raumsystem). Ferner alle jene Raumsysteme, die in einer Richtung Untergruppen \mathbb{C}_s^1 besitzen, in einer anderen hingegen Untergruppen \mathbb{C}_s^2 mit Gleitkomponenten, die den beobachteten Auslöschungen entsprechen. Schließlich das Raumsystem, das die Gesamtzahl der von den raumgruppenmäßig bedingt aufgefaßten Auslöschungen geforderte Zahl Untergruppen \mathbb{C}_s^2 besitzt. Dabei ist eine mögliche Freiheit in der Achsenwahl (Vertauschbarkeit der Achsen) zu berücksichtigen. Zu einem bestimmten Selektionsverhalten in den leitenden Zonen ist zunächst die Zahl der Raumsysteme zu suchen, welche in dieser Weise als mit demjenigen Raumsystem äquivalent erscheinen können, das die vorhandenen Auslöschungen sämtlich als raumgruppenmäßig bedingt erzeugen würde. Topologisch gleiche Basisgruppen können in diesen und nur in diesen Raumsystemen vorhanden sein, da alle übrigen mehr Auslöschungen oder Auslöschungen anderer Art fordern würden, als beobachtet wurden. Die Basis der Diskussion ist in ihrer Breite demnach durch die Zahl der leitenden Zonen wesentlich bestimmt:

a) Es ist eine einzige leitende Zone vorhanden¹⁾ (C_s , C_{2h} , C_{4h} , V_d , C_{3h} , C_{3v} , D_{3d} , D_{3h} , C_{6h} , T_h , T_d). Dann besteht für eine bestimmte

1) Entgegen der vorstehenden Darstellung werden hier nur die selbständigen leitenden Zonen gezählt. Zusammengehörige Zonen zählen somit nur einfach, entsprechend dem Umstande, daß bei bekannter Klasse die Untersuchung einer einzigen Zone aus der Gesamtheit zusammengehöriger genügt, um die Auslöschungen festzustellen. In den Raumgruppen \mathcal{T}_h ist es hinreichend, die Reflexe ($h k 0$) oder ($h 0 l$) oder ($0 k l$) zu betrachten, da hieraus das Verhalten von ($h 0 l$) und ($0 k l$) oder ($0 k 0$) und ($h k 0$) oder ($h 0 l$) und ($h k 0$) eindeutig folgen muß.

Translationsgruppe nur die Alternative \mathbb{G}_s^1 oder \mathbb{G}_s^2 . Sind zonale Auslöschungen vorhanden, so muß diskutiert werden: Untergruppe \mathbb{G}_s^2 , Auslöschungen raumgruppenmäßig; Untergruppe \mathbb{G}_s^1 , Auslöschungen durch speziellen Charakter der Komplexe und deren spezielle Ineinanderstellung bedingt.

b) Es sind zwei leitende Zonen vorhanden (C_{2v} , C_{4v} , C_{6v} , D_{6h} , O_h).

Die möglichen Fälle sind:

1. Beide Untergruppen \mathbb{G}_s^1 . Keine zonale Selektion.

2. Eine Untergruppe \mathbb{G}_s^1 , eine Untergruppe \mathbb{G}_s^2 . Eine Zone zeigt Auslöschungen, die andere ist ohne zonale Selektion. Möglich ist das Raumsystem von 1. neben dem Raumsystem, das eine Untergruppe \mathbb{G}_s^1 und eine solche \mathbb{G}_s^2 besitzt.

3. Beide Untergruppen \mathbb{G}_s^2 . In beiden leitenden Zonen ist eine zonale Selektion vorhanden. Möglich sind: Das Raumsystem mit zwei Untergruppen \mathbb{G}_s^2 mit den durch die Auslöschungen geforderten Gleitkomponenten. Weiterhin sind möglich: Raumsysteme, welche nur eine der Untergruppen \mathbb{G}_s^2 neben einer Untergruppe \mathbb{G}_s^1 enthalten; die Gleitkomponente von \mathbb{G}_s^2 muß dabei mit einer der beobachteten, zonalen Auswahlregeln übereinstimmen. Zudem schließlich das Raumsystem mit zwei Untergruppen \mathbb{G}_s^1 .

c) Es sind drei leitende Zonen vorhanden (V_h , D_{4h}).

Die verschiedenen Möglichkeiten sind in diesem Falle:

1. Alle drei Untergruppen sind \mathbb{G}_s^1 ; keine Selektion zonaler Art in den leitenden Zonen. Möglich ist nur das symmorphes Raumsystem.

2. Zwei Untergruppen \mathbb{G}_s^1 neben einer Untergruppe \mathbb{G}_s^2 . Eine leitende Zone ist Träger eines Raumgruppenkriteriums. Möglich sind: das Raumsystem mit den Untergruppen \mathbb{G}_s^1 , \mathbb{G}_s^1 , \mathbb{G}_s^2 und dasjenige von 1.

3. Eine Untergruppe \mathbb{G}_s^1 neben zwei Untergruppen \mathbb{G}_s^2 . Zwei leitende Zonen haben Auslöschungen, die einem Raumgruppenkriterium entsprechen. Möglich sind: das Raumsystem mit zwei Untergruppen \mathbb{G}_s^2 , welche Gleitkomponenten entsprechend den vorhandenen Auslöschungen besitzen müssen. Weiterhin Raumsysteme mit zwei Untergruppen \mathbb{G}_s^1 und einer Untergruppe \mathbb{G}_s^2 , wobei die Gleitkomponente dieser letzteren mit einem der beiden zonalen Auslöschungsgesetze übereinstimmen muß. Zudem das symmorphes Raumsystem.

4. Drei Untergruppen \mathbb{G}_s^2 . Alle leitenden Zonen sind Träger von Raumgruppenkriterien. Mit diesen Auslöschungen sind folgende Raumsysteme verträglich: Das Raumsystem mit drei Untergruppen \mathbb{G}_s^2 , welche die von den Auswahlregeln geforderten Gleitkomponenten besitzen. Die

Raumsysteme mit zwei Untergruppen \mathcal{C}_s^2 und einer Untergruppe \mathcal{C}_s^1 , wobei die beiden \mathcal{C}_s^2 Gleitkomponenten aufweisen, welche mit irgend zwei der drei zonalen Auslöschungsgesetze übereinstimmen. Die Raumsysteme mit einer Untergruppe \mathcal{C}_s^2 und zwei Untergruppen \mathcal{C}_s^1 ; Gleitkomponente von \mathcal{C}_s^2 entsprechend einem der drei festgestellten Auslöschungsgesetze. Schließlich das symmorphie Raumsystem.

Die Diskussion der zonalen Raumgruppenkriterien steht in jedem Falle vor der gleichen Frage: Es ist zu entscheiden, ob Erzeugende des festgestellten zonalen Auslöschungsgesetzes Gleitspiegelung oder Komposition ist. Im ersten Fall ist das Gesetz als raumgruppenmäßig bedingt zu bewerten, die Auslöschungen sind elementar. Ist die Selektion durch Komposition bedingt, so liegt die Untergruppe \mathcal{C}_s^1 vor. Dann existiert für eine jede Sorte von Streuzentren eine rationale Gruppe, welche durch Komposition einen solchen Bau aufweist, daß das zonale Gesetz für den Strukturvektor der Basis resultiert. Daneben können rationale Gruppen von Punkten bestehen, welche die vorhandenen Auslöschungen integral nach (hkl) , sei es durch Symmetrioperationen oder durch Kompositionen erzeugt, besitzen. Sind nur Punktlagen in der Spiegelebene selbst besetzt, so kann ein zonales Auslöschungsgesetz von der geforderten Art nicht erzeugt werden, und damit wäre die Gleitspiegelung als eindeutig erzeugende Operation nachgewiesen. Eine sicher vorhandene Besetzung von Spiegelebenen folgt aus der Zahl, mit der die einzelnen Sorten von Streuzentren in der Basis enthalten sind. Da die Erzeugung eines v -zähligen Auslöschungsgesetzes durch Komposition v Punktlagen benötigt, kann erst im Falle, daß eine Sorte von Streuzentren v -mal in der Zähligkeit außerhalb der Spiegelebene auftritt, durch Komposition die beobachtete Selektion erhalten werden. Auf diese Zähligkeitsbeziehungen wird zu Ende des Paragraphen zurückgekommen.

II. Die Kristallklasse hat sich nicht eindeutig bestimmen lassen; nur die Lauesymmetrie ist eindeutig bekannt.

Die weniger enge Determinierung der Symmetrie bewirkt notwendigerweise eine Erhöhung der Zahl möglicher Äquivalenzen. In diesem Falle kann nur ausgesagt werden, welche Zonen als leitende möglich sind, nicht aber, daß sie diesen Charakter notwendig besitzen müssen. Sind dann die betreffenden Zonen tatsächlich nicht solche mit einer Schar \mathcal{C}_s senkrecht zu ihrer Achse, ist also die Klasse nicht die maximal symmetrische der betreffenden Lauegruppe, so können die beobachteten zonalen Auslöschungen (immer neben dem Fall der Komposition, der bei I bereits existierte) durch diejenigen Symmetrioperationen erzeugt sein,

welche oben als erzeugende Operationen zonaler Auswahlregeln erkannt wurden. Dabei setzt dies, wie oben betont, eine spezielle Lage der Punktlagen hinsichtlich der Symmetrieelemente voraus. Als solche, zusätzlich äquivalente Symmetrieeoperationen kommen nach den oben gemachten Ausführungen die Drehung und Schraubung von der Zähligkeit 2 und 4 und die Drehspiegelung von der Zähligkeit 2 und 4 in Frage. Die Möglichkeit, daß unter den äquivalenten Operationen Symmetrieeoperationen vorhanden sind, ist somit durch die Beziehungen der Klassen ein und derselben Lauegruppe untereinander bestimmt. Die Untersuchung derselben zeigt, daß als Äquivalenz nur die folgende möglich ist: Die niedriger symmetrische Klasse besitzt senkrecht zu den Achsen der leitenden Zonen der höher symmetrischen Klasse Scharen \mathcal{G}_2 oder \mathcal{G}_4 . Die zonalen Auslöschungen werden dann für Punktlagen erfüllt, welche den oben angegebenen Koordinatenbedingungen genügen. Die Symmetrieelementenscharen der folgenden Klassen stehen miteinander in dem geforderten Verhältnis: V und V_h ; V_d , D_4 und D_{4h} ; T und T_h ; O und O_h ; D_3 und D_{3d} ; D_6 und D_{6h} . Aber auch die Klassen der betreffenden Lauegruppen, welche nur einen Teil der leitenden Zonen des höchstsymmetrischen Falles der betreffenden Lauesymmetrie besitzen, kommen für diese Äquivalenzen ihrer Raumgruppenkriterien in Betracht. In der Klasse \mathcal{G}_{2v} kann das leitende Verhalten in den Zonen $[100]$ und $[010]$ ebenso wie in V_h durch eine den betreffenden Spiegelungen oder Gleitspiegelungen äquivalente Drehung oder Schraubung in V erzeugt werden. Für alle andern Klassen können Symmetrieeoperationen der genannten Art nicht als äquivalente Operationen zu den Raumgruppenkriterien in Frage kommen, so daß sich dann die Diskussion wie bei bekannter Kristallklasse gestaltet. Dabei müssen, was natürlich auch im Falle der erweiterten Diskussion der andern Klassen zu geschehen hat, diejenigen Symmetrieeoperationen, welche der niedriger symmetrischen Klasse gegenüber der höchst symmetrischen der betreffenden Lauegruppe fehlen, durch Kompositionen ersetzt werden. Bei der Symmetriereduktion ist dabei folgendes zu beachten:

Ein n -Punktner der höchst symmetrischen Klasse kann beim Übergang zu einer symmetrischen Klasse folgendes Verhalten zeigen:

a) Er bleibt beim Übergang zur Klasse kleinerer Symmetrie eine Punktlage gleicher Symmetrie, die beiden Klassen haben demnach eine symmorphie Untergruppe gemeinsam. Die Zähligkeit der Punktlage wird durch die Symmetriereduktion der Klasse ein Bruchteil der im höher symmetrischen Fall vorhandenen. Die Symmetrieeoperationen, welche die höher symmetrische Klasse außer den mit der niedriger symmetrischen Klasse gemeinsamen besitzt, müssen durch Kompositionen ersetzt werden.

b) Die Punktlage bleibt beim Übergang von der höher symmetrischen Klasse zur niedriger symmetrischen von gleicher Zähligkeit. Die Reduktion der Klassensymmetrie wirkt sich in einer entsprechenden Reduktion der Symmetriebedingung der Punktlage aus. Die erzeugenden Operationen der beiden n -Punktner sind dieselben; war der höher symmetrische eine elementare, rationale Punktanordnung, so gilt dies auch vom niedriger symmetrischen.

c) Die beiden n -Punktner können sich sowohl hinsichtlich Zähligkeit und Symmetriebedingung voneinander unterscheiden. Dieses kombinierte Verhalten bei der Symmetriereduktion folgt einfach aus einer Zusammensetzung der unter a) und b) erwähnten Beziehungen.

Diese Diskussion ist für alle Lauegruppen in gleicher Weise durchzuführen. An sie anschließend ist im Falle, daß die Lauesymmetrien $V_h, D_{4h}, T_h, O_h, D_{3d}, D_{6h}$ vorliegen, zu untersuchen, ob ein beobachtetes zonales Auslöschungsgesetz nicht elementar bedingt sein könnte unter entsprechender Reduktion der Klassensymmetrie gegenüber dem zunächst angenommenen, höchst symmetrischen Fall. Dabei ist folgendes zu beachten: Nicht jedes zonale Verhalten in den leitenden Zonen läßt sich zwischen den oben genannten Paaren von Klassen durch Symmetrieeoperationen erzeugen.

Die explizite Darstellung der in der Raumgruppe \mathfrak{B}^4 möglichen, elementaren zonalen Auslöschungsgesetze soll diese Beziehungen verdeutlichen, zumal dieser Typus von Auslöschungsgesetzen sich noch in keiner der vorhandenen, expliziten Darstellungen vorfindet.

Zonale Auslöschungsgesetze in \mathfrak{B}^4 .

Komplexe:

- $[[\frac{1}{4}n p]]$ ergeben in der Zone $[010]$: $(h 0 l)$ fehlt, wenn $h + l \equiv 1 \pmod{2}$
 $[001]$: $(h k 0)$ fehlt, wenn $k \equiv 1 \pmod{2}$
- $[[0 n p]]$ ergeben in der Zone $[010]$: $(h 0 l)$ fehlt, wenn $l \equiv 1 \pmod{2}$
 $[001]$: $(h k 0)$ fehlt, wenn $h + k \equiv 1 \pmod{2}$
- $[[m \frac{1}{4} p]]$ ergeben in der Zone $[100]$: $(0 k l)$ fehlt, wenn $l \equiv 1 \pmod{2}$
 $[001]$: $(h k 0)$ fehlt, wenn $h + k \equiv 1 \pmod{2}$
- $[[m 0 p]]$ ergeben in der Zone $[001]$: $(0 k l)$ fehlt, wenn $h + l \equiv 1 \pmod{2}$
 $[001]$: $(h k 0)$ fehlt, wenn $k \equiv 1 \pmod{2}$
- $[[m n \frac{1}{4}]]$ ergeben in der Zone $[100]$: $(0 k l)$ fehlt, wenn $k \equiv 1 \pmod{2}$
 $[010]$: $(h 0 l)$ fehlt, wenn $h + l \equiv 1 \pmod{2}$
- $[[m n 0]]$ ergeben in der Zone $[100]$: $(0 k l)$ fehlt, wenn $k + l \equiv 1 \pmod{2}$
 $[010]$: $(h 0 l)$ fehlt, wenn $h \equiv 1 \pmod{2}$.

Kombinationen von Komplexen, welche in der einen Zone ein gleiches Verhalten zeigen, führen auf Auslöschungen in nur einer Zone:

Z. B. $[\frac{1}{4} n p] + [m \frac{1}{4} p]$ ergeben das zonale Gesetz in $[004]$:
 $(hk0)$ fehlt, wenn $(h+k) \equiv 1 \pmod{2}$.

Mögliche äquivalente, nach (hkl) integrale Auslöschungsgesetze.

Das Verhalten ist hier bei unbekannter Klasse ein rein additives unter den Klassen der betreffenden Lauegruppe, indem nunmehr sämtliche integrale Auslöschungen aller Klassen zu diskutieren sind. Dabei geht man zweckmäßig von der höchst symmetrischen Klasse aus; der Übergang zu den niedriger symmetrischen bedingt lediglich, daß die fehlenden Symmetrioperationen durch Kompositionen ersetzt werden.

b) Seriale Raumgruppenkriterien und deren Diskussion.

Gegenüber den zonalen Raumgruppenkriterien ist für die serialen die Zahl der möglichen äquivalenten Operationen größer geworden, da — wie bereits bei der Erörterung der serialen allgemeinen Selektion betont wurde — neben den sämtlich möglichen serialen Äquivalenzen die entsprechenden zonalen und nach (hkl) integralen untersucht werden müssen. Dazu kommt, daß die Operationen, welche auf seriale Raumgruppenkriterien, wenn sie raumgruppenmäßig bedingt werden, an sich vielgestaltiger sind, da eine größere Zahl verschiedener Typen von Schraubenachsen als solcher von Gleitspiegelebenen existiert. Umgekehrt fällt nicht jede Ebenenserie senkrecht einer Schar Drehungs- oder Schraubenachsen unter den Begriff der leitenden Ebenenserie, sondern hierzu sollen, wie oben, nur diejenigen Ebenenserien solcher Art gerechnet werden, welche außerhalb der leitenden Zonen liegen. In allen Raumsystemen, bei welchen den Scharen \mathbb{C}_2 , \mathbb{C}_3 , \mathbb{C}_4 , \mathbb{C}_6 Scharen \mathbb{C}_s parallel gehen, also Scharen \mathbb{C}_{2v} , \mathbb{C}_{3v} , \mathbb{C}_{4v} oder \mathbb{C}_{6v} vorliegen, kommt eine seriale, leitende Selektion nicht in Frage, da dort alle Ebenenserien senkrecht auf Scharen \mathbb{C}_n in leitenden Zonen liegen. Zudem scheidet von den Ebenenserien senkrecht Scharen \mathbb{C}_n eine weitere Gruppe aus: Es sind das Ebenenserien, welche zwar außerhalb der leitenden Zonen liegen, jedoch in den verschiedenen Raumsystemen als Schar \mathbb{C}_n senkrecht zur Ebenenserie alle dieselbe Schar \mathbb{C}_n besitzen, so daß sich die verschiedenen Raumsysteme hinsichtlich dieser charakteristischen Untergruppe voneinander überhaupt nicht unterscheiden. Auch diese Ebenenserien senkrecht zu den Scharen \mathbb{C}_n sollen nicht zu den leitenden gerechnet werden. Es handelt sich um die Ebenenserien senkrecht der Schar \mathbb{C}_2^3 in den Raumgruppen \mathbb{D}_3 , \mathbb{D}_4 , \mathbb{D}_6 und \mathbb{D} .

Auch die serialen Raumgruppenkriterien sind Spezialfälle der überhaupt möglichen serialen Auslöschungsgesetze. Ihre Mannigfaltigkeit ist durch diejenige der im Diskontinuum möglichen Schraubungsoperationen eindeutig gegeben.

Ihre maximale Zähligkeit ist 6 entsprechend der Maximalzähligkeit möglicher Schraubenachsen. Die Auslöschungsgesetze, welche serielle Raumgruppenkriterien darstellen, ergeben stets einen Auswahlfaktor, der für alle Werte des Index der betreffenden Ebenenserie eine Potenzsumme von Einheitswurzeln darstellt. Es entspricht dies der Tatsache, daß die Schraubungskomponente immer einen rationalen Bruchteil der Identitätsperiode darstellt und die Ausführung der Schraubung auf eine Punktreihe führt, welche die Koordinatenachse parallel der Schraubungsachse mit ihren Projektionspunkten äquidistant unterteilt.

Auch bei der Diskussion der serialen Raumgruppenkriterien sind die beiden Fälle: Kristallklasse eindeutig bekannt und Kristallklasse nicht bekannt, sondern nur Lauesymmetrie festgestellt grundsätzlich verschieden. Im Falle, daß nur die Lauesymmetrie feststeht, müssen drei Fälle serialer Gesetze unterschieden werden:

a) Eine Ebenenserie mit serialen Auslöschungen in einer niedrig symmetrischen Klasse fällt durch den Übergang zur höher symmetrischen Klasse gleicher Lauesymmetrie in eine leitende Zone dieser letzteren. Das tritt dann ein, wenn bei diesem Übergang die Schar \mathbb{C}_n senkrecht zur betreffenden Ebenenserie zu einer Schar $\mathbb{C}_{n'}$ wird, wie dies beim Übergang von den enantiomorphen zu den holoeidrischen Klassen zutrifft.

b) Eine Ebenenserie bleibt innerhalb der verschiedenen Klassen gleicher Lauesymmetrie als selbständiger Selektionsort erhalten. In beiden Klassen ist eine Achsenschar \mathbb{C}_n vorhanden. Die serialen Raumgruppenkriterien gehen in diesem Falle unverändert in die Gesamtselektion der höheren Raumsysteme ein. Dieser Fall liegt vor, wenn Klassen \mathbb{C}_n mit Klassen \mathbb{C}_{nh} verglichen werden. Dabei müssen zwei Fälle unterschieden werden:

1. Es gibt eine Klasse, in welcher die betreffende Ebenenserie nicht leitende (hkl)-Mannigfaltigkeit ist. Indessen besitzt diese Klasse Raumsysteme, die derart spezielle Gitterkomplexe enthalten, daß diese wegen ihres besonderen Baues die betreffende serielle (und zwar nur als serielle) Selektion ergeben. Dies setzt voraus, daß die Symmetrieoperation dieser Klasse alle drei Koordinaten ändert und dabei eine Zähligkeit besitzt, welche mit der Zähligkeit der Drehungs- oder Schraubungsachsen der höheren Raumsysteme der betreffenden Lauegruppe einen gemeinsamen Teiler besitzt. Dieser Bedingung genügt nur die Gruppe C_{4h} , in welcher die Klasse S_4 gegenüber C_4 und C_{4h} das geforderte Verhalten zeigt.

2. Die Klassen ohne die leitende Ebenenserie stehen zu den übrigen nicht in einer solchen Beziehung; es gibt keine Symmetrioperationen, welche zu den Schraubungen äquivalent sind.

Der Fall a) wird in der Diskussion der zonalen Auslöschungsgesetze, die in der betreffenden Lauegruppe leitend sind, erledigt, während die Fälle b) unter die nachfolgende Diskussion fallen.

Der eigentlichen Diskussion der Äquivalenzen soll eine allgemeine Übersicht über die möglichen erzeugenden Operationen vorangestellt werden. Die Betrachtung der Ebenenserien ist gegenüber den Zonen dadurch vereinfacht, daß nur symmetrische Fälle möglich und damit in dem oben genannten Sinne, die sämtlichen Ebenenserien, wenn sie überhaupt eine auf Schraubung zurückführbare Selektion besitzen, einander gleichwertig erscheinen. Im einzelnen liegen die Verhältnisse folgend:

A) Eine einzige Ebenenserie sei Träger eines möglicherweise durch Schraubung erzeugten Auslöschungsgesetzes.

Die betreffende Ebenenserie wird als (001) gewählt. Dann ergeben sich entsprechend den viererlei, im Diskontinuum möglichen Schraubungskomponenten, die folgenden Möglichkeiten serialer Auslöschungen:

I. (0 0 1) fehlt, wenn $l \not\equiv 1 \pmod{2}$.

Die korrespondierende, rationale Punktanordnung ist $[[m\ n\ p]] [[m'\ n'\ p + \frac{1}{2}]]$, wobei $m \neq m'$ und $n \neq n'$. Mögliche erzeugende Operationen:

a) Digonale Schraubung um [001]. Die Punktlage kann dabei beliebig zur Schraubenachse gewählt werden.

b) Tetragonale Schraubung, die zugleich digonale Drehung, um [001]. Ebenfalls mit beliebiger Punktlage.

c) Inversion. Dabei muß jedoch p den speziellen Wert $\frac{1}{4}$ besitzen, d. h. die Punktlage muß der Ebene $(001)_{\frac{1}{4}}, \frac{3}{4}$ angehören.

d) Tetragonale Drehspiegelung. Auch hier resultiert die geforderte Selektion nur für die speziellen Punktlagen mit $p = \frac{1}{4}$, also für die Ebenen $(001)_{\frac{1}{4}}, \frac{3}{4}$.

e) Hexagonale Schraubung, die zugleich trigonale Drehung ist. Die Auslöschungen sind bei beliebiger Wahl der Punktlage vorhanden.

f) Kompositionen, welche auf die oben gegebene Punktanordnung führen. Dabei darf keine Besetzung von Drehungsachsen senkrecht zur leitenden Ebenenserie allein erfolgen.

Das seriale Auslöschungsgesetz kann jedoch auch ein Spezialfall eines zonalen sein; in Betracht kommen hierfür die nachstehenden Auswahlregeln:

Zonales Gesetz in $(0\ k\ l)$ mit $(0\ k\ l)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$
oder mit $(0\ k\ l)$ fehlt, wenn $k + l = \text{ungerade}$,

zonales Gesetz in $(h\ 0\ l)$ mit $(h\ 0\ l)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$
oder mit $(h\ 0\ l)$ fehlt, wenn $h + l = \text{ungerade}$,

zonales Gesetz in $(h\ h\ l)$ mit $(h\ h\ l)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$
oder mit $(h\ h\ l)$ fehlt, wenn $h + l$ oder $\frac{1}{2}h + l = \text{ungerade}$.

Oder aber das seriale Auslöschungsgesetz geht auf ein an sich integrales zurück. Dieser Spezialisierung gehören die folgenden, integralen Auswahlregeln:

- $(h\ k\ l)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$, oder
 $(h\ k\ l)$ fehlt, wenn $(h + l)$ oder $(k + l) = \text{ungerade}$, oder
 $(h\ k\ l)$ fehlt, wenn $(h + k + l)$ gleich ungerade.

Die erzeugenden Operationen dieser Auslöschungsgesetze findet man unter den entsprechenden Raumgruppenkriterien und Bestimmungskennzeichen der mehrfach primitiven Translationsgruppen zusammengestellt.

II. $(0\ 0\ 4)$ fehlt, wenn $l \not\equiv 0 \pmod{3}$.

Zugehörige rationale Punktanordnung $\llbracket m\ n\ p \rrbracket \llbracket m'\ n'\ p + \frac{1}{3} \rrbracket, \llbracket m''\ n''\ p + \frac{2}{3} \rrbracket$.

Mögliche erzeugende Operationen:

- Trigonale Schraubung um $[004]$ bei beliebiger Wahl der Punktlagen.
- Hexagonale Schraubung um $[004]$, welche zugleich digonale Drehung ist. Ebenfalls uneingeschränkte Wahl der Punktlage möglich.
- Dem obigen Koordinatenschema entsprechende Kompositionen.

An zonalen und integram Auslöschungsgesetzen kommen alle diejenigen in Frage, welche im Auswahlfaktor Exponenten mit dem Glied $\pm \frac{1}{3}l$ besitzen, welches mit Gliedern qh und sk additiv verknüpft sein kann.

III. $(0\ 0\ 4)$ fehlt, wenn $l \not\equiv 0 \pmod{4}$.

Entsprechende rationale Punktanordnung: $\llbracket m\ n\ p \rrbracket \llbracket m'\ n'\ p + \frac{1}{4} \rrbracket \llbracket m''\ n''\ p + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket m'''\ n'''\ p + \frac{3}{4} \rrbracket$. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Nur seriale, keine zonalen oder integralen Auslöschungen sind vorhanden.

Mögliche erzeugende Operationen:

- Tetragonale Schraubung um $[004]$ bei beliebiger Wahl der Punktlage.
 - Kompositionen den oben gegebenen Koordinatentripeln entsprechend.
- Es ist ein zonaler oder integraler Anteil vorhanden.

Eine solche zusätzliche Folge von Auslöschungen geht auf die Beziehungen unter den Koordinaten m, m', m'', m''' oder n, n', n'', n''' oder $m, n, m', n', m'', n'', m''', n'''$ zurück. Wesentlich ist insbesondere ein integraler Anteil, der $\llbracket m\ n\ p \rrbracket$ mit $\llbracket m''\ n''\ p + \frac{1}{2} \rrbracket$ miteinander verbindet. Im Falle der Achsenschar \mathbb{G}_4^6 ist $m'' = m + \frac{1}{2}$ und $n'' = n + \frac{1}{2}$, wie es die innenzentrierte Translationsgruppe erfordert. Ein hierzu äquivalentes Auslöschungsgesetz ergibt sich in \mathbb{S}_4^2 , wenn p den speziellen Wert $\frac{1}{4}$ erhält. Nur in diesem Falle tritt somit an erzeugenden Operationen neben die Schraubung und Komposition als dritte Operation die Drehspiegelung.

Diejenigen Operationen, welche ein Auslöschungsgesetz ergeben, das nicht nur serial die geforderten Auslöschungen bedingt, sondern eine zonale oder integrale Gültigkeit besitzt, wurden bereits oben erwähnt. Dort ergab sich, daß bei einer entsprechenden zonalen oder integralen Auswahlregel stets ein Aggregat dreier Auswahl-faktoren vorliegt. Einer derselben wirkt sich in der Ebenenserie (004) nicht aus, so daß auf die Reflexe (004) spezialisiert Auslöschung bis zur vierten Ordnung tritt.

IV. $(0\ 0\ 4)$ fehlt für $l \not\equiv 0 \pmod{6}$.

Zugehörige rationale Punktanordnung:

$\llbracket m\ n\ p \rrbracket \llbracket m'\ n'\ p + \frac{1}{6} \rrbracket \llbracket m''\ n''\ p + \frac{1}{3} \rrbracket \llbracket m'''\ n'''\ p + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket m''''\ n''''\ p + \frac{2}{3} \rrbracket \llbracket m'''''\ n'''''\ p + \frac{5}{6} \rrbracket$

1. Nur seriale, keine zonalen oder integralen Auslöschungen sind vorhanden:
An erzeugenden Operationen sind möglich:

- a) Hexagonale Schraubung um $[001]$ bei beliebiger Wahl der Punktlagen.
- b) Kompositionen entsprechend dem angegebenen Koordinatenschema.

2. Es ist ein zonaler oder integraler Anteil vorhanden. Derselbe kann die Form $(1 + e^{2\pi i \frac{l}{3}} + e^{4\pi i \frac{l}{3}})$ oder $(1 + e^{\pi i l})$ besitzen, je nach den Beziehungen, welche unter den sechs Koordinatentripeln bestehen. Dabei tritt jedoch entgegen der tetragonalen Schraubung keine neue erzeugende Operation auf.

B) Es sind zwei Ebenenserien vorhanden, welche Träger von möglicherweise durch Schraubung erzeugten Auslöschungsgesetzen sind.

Die beiden Zonen werden als (100) und (040) gewählt. Dann können folgende Auslöschungen in den beiden Ebenenserien bestehen:

$(h\ 0\ 0)$ fehlt, wenn $h \not\equiv 0 \pmod{2}$ und $(k\ 0\ 0)$ fehlt, wenn $k \not\equiv 0 \pmod{2}$.

Zugehörige rationale Punktanordnung:

$$[m\ n\ p] \ [m + \frac{1}{2}n'p'] \ [m'n + \frac{1}{2}p'] \ [m' + \frac{1}{2}n' + \frac{1}{2}p']$$

Mögliche erzeugende Operationen:

a) Zunächst kommt als reine Kombinationen von unter A I. genannten Fällen in Frage:

Digonale Schraubung + digonale Schraubung

und die sich hieraus ableitenden Fälle, wenn eine oder beide Operationen durch Kompositionen ersetzt werden.

b) Als neue erzeugende Operation gegenüber den Kombinationen von A I. ergibt sich die tetragonale Drehspiegelung, wenn $n = m + \frac{1}{2}$ oder $n = -m + \frac{1}{2}$ gesetzt wird. Für diese Punktlagen, das sind die Punkte der Ebenen $(140)\frac{1}{2}$ und $(\bar{1}\bar{4}0)\frac{1}{2}$, folgt also durch ein und dieselbe Operation das Verhalten in den beiden Ebenenserien, so daß diese nur in Fällen, da die Serie $(h\ 0\ 0)$ mit derjenigen $(k\ 0\ 0)$ gleichwertig erscheint, äquivalent sein kann.

C) Es sind drei Ebenenserien vorhanden, welche Träger von möglicherweise durch Schraubung erzeugten Auslöschungsgesetzen sind.

In diesem Falle zeigen die drei Ebenenserien $(h\ 0\ 0)$, $(0\ k\ 0)$ und $(0\ 0\ l)$ ein Verhalten, welches serialen Raumgruppenkriterien entsprechen könnte. Es sind alle diese Fälle solche, die sich aus additiver Kombination der Fälle A und B ergeben. Die Kombinationsmöglichkeiten sind die folgenden:

a) Digonale Schraubung + digonale Schraubung + digonale Schraubung.

b) Digonale Schraubung + digonale Schraubung + tetragonale Schraubung, die zugleich digonale Drehung ist.

Die beiden Fälle lassen sich, wenn die Zusammengehörigkeit der Ebenenserien nicht feststeht, voneinander nicht unterscheiden. An Stelle der Schraubungsoperationen können die oben erwähnten, mit ihnen äquivalenten treten.

c) Tetragonale Schraubung + digonale Schraubung + digonale Schraubung.

d) Tetragonale Schraubung + tetragonale Schraubung + tetragonale Schraubung.

Beim Fall c) sind zwei, beim Fall d) sicher alle drei Ebenenserien einander gleichwertig; eine Substitution der Schraubungen durch andere Operationen müßte dementsprechend in zwei oder drei Serien in gleicher Weise vorhanden sein.

Damit sind die möglichen Äquivalenzen vollständig abgeleitet. Analog den zonalen Raumgruppenkriterien bedingt auch hier die Kenntnis der Kristallklasse oder doch der Lauesymmetrie eine wesentliche Einschränkung der Breite der Diskussion. Den Bedürfnissen des Strukturanalytikers werden auch hier sinngemäß die beiden Fälle: Kristallklasse bekannt und nur die Lauesymmetrie festgestellt unterschieden. Ihre Diskussion soll im folgenden besprochen werden.

I. Die Kristallklasse hat sich eindeutig bestimmen lassen.

Nach dem früher angegebenen Satz kommen dann als zu den Schraubungen äquivalente Operationen einzig Kompositionen in Frage. Die Kristallklasse erlaubt, die leitenden Ebenenserien eindeutig anzugeben, wodurch auch die Frage der Zusammengehörigkeit derselben beantwortet ist.

Die Diskussion der serialen Raumgruppenkriterien gestaltet sich grundsätzlich völlig gleich derjenigen der zonalen Raumgruppenkriterien. Wenn eine Ebenenserie eine bestimmte Folge von Auslöschungen aufweist, sind damit verträgliche Raumsysteme: Das Raumsystem mit der Schar \mathcal{C}_n^1 senkrecht zur Ebenenserie und alle Raumsysteme, die Scharen von Schraubenachsen besitzen mit größeren Schraubungskomponenten als dasjenige Raumsystem, welches sich ergibt, wenn die Auslöschungen raumgruppenmäßig bedingt angesehen werden. Fehlt beispielsweise in der Klasse C_4 (00 l) für alle $l \not\equiv 0 \pmod{4}$, so sind möglich: Tetragynen senkrecht (004), oder tetragonale Schraubenachsen, die zugleich digonale Drehungsachsen sind, senkrecht (004), oder reine tetragonale Schraubenachsen senkrecht (004). Diese Analyse der einzelnen Ebenenserie muß für alle leitenden Ebenenserien durchgeführt werden, und es hat hernach eine entsprechende Kombination der für die einzelne Ebenenserie gefundenen Lösungen zu erfolgen. Gleich wie im Falle der zonalen Auslöschungsgesetze ist auch für die serialen die Anzahl der leitenden Ebenenserien wesentlich. Eine einzige leitende Ebenenserie ist nach Durchführung der soeben mitgeteilten Diskussion erschöpfend behandelt; hierher gehören die Raumsysteme \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 , \mathcal{C}_4 , \mathcal{C}_6 ; \mathcal{D}_3 , \mathcal{D}_6 ; \mathcal{T} , \mathcal{O} und \mathcal{C}_{2h} , \mathcal{C}_{4h} , \mathcal{B}_d . Zwei Ebenenserien von leitendem Charakter besitzen die Raumsysteme \mathcal{D}_4 . Deren drei sind im Falle der Raumsysteme \mathcal{B} vorhanden, so daß dieser Fall die breiteste Diskussion verlangt. Sie ergibt sich in vollständiger Analogie zu derjenigen der Raumsysteme \mathcal{B}_h , wenn an Stelle der leitenden Zonen [100], [010] und [004] die leitenden Ebenenserien (100), (010) und (004) und an Stelle der Untergruppen \mathcal{C}_2 die Untergruppen \mathcal{C}_2 gesetzt werden.

Die Diskussion der serialen Auslöschungsgesetze steht im Falle jeder Ebenenserie (wieder in voller Analogie zur Diskussion der leitenden Zonen) vor

der prinzipiell gleichen Frage: ist die erzeugende Operation der serialen Auslöschungen eine Schraubung oder eine Schraubung mit größerer Schraubungskomponente kombiniert mit einer Komposition oder eine reine Komposition. Eine eindeutige Beantwortung dieser Frage entspricht eine eindeutige Bestimmung des Charakters der Achsenschar, welche sich senkrecht zur leitenden Ebenenserie befindet. Liegt ein Raumsystem vor, in welchem nicht die sämtlich beobachteten Auslöschungen raumgruppenmäßig bedingt sind, so muß für eine jede Sorte von Streuzentren eine solche spezielle Ineinanderstellung von Gitterkomplexen vorliegen, welche auf die beobachteten, serialen (und nur serialen) Auslöschungen führt. Mit der auf eine Ebenenserie begrenzten Geltung des Auslöschungsgesetzes würde eine solche rationale Anordnung auf Drehungsachsen allein in Widerspruch stehen, da eine solche nicht ein seriales, sondern ein zonales oder integrales Auslöschungsgesetz zur Folge hätte. Ist die Anzahl der verschiedenen Streuzentren in der Basis pro Sorte derart, daß die Komposition, um die von den Auslöschungen geforderte, rationale Anordnung zu erzeugen, nicht Punktlagen allgemeiner Lage, sondern solche auf Drehungsachsen allein verwenden müßte, so daß ein zonales oder integrales Auslöschungsgesetz notwendig resultieren würde, so ließe sich in diesem speziellen Fall die Schraubung eindeutig als erzeugende Operation nachweisen. Ein Beispiel einer solchen Eindeutigkeit der erzeugenden Operation eines serialen Raumgruppenkriteriums ist das Raumsystem \mathbb{G}_2^2 mit zwei gleichartigen Streuzentren in der Basis. Wäre \mathbb{G}_2^1 vorhanden und damit die Auslöschung von $(0 \neq 0)$ nicht elementar, sondern kompositionsmäßig bedingt, so müßte die Selektion integral vorhanden sein, da die Komposition nur Punktlagen C_2 der Zähligkeit 4 verwenden könnte. Auch auf diese Zähligkeitsbeziehungen soll zusammenfassend zurückgekommen werden.

Fall B: Die Kristallklasse ist nicht eindeutig bekannt, nur die Lauesymmetrie hat sich eindeutig ermitteln lassen.

Nach den zu Anfang des laufenden § gemachten Bemerkungen ist es nur im Falle der Lauegruppe C_{4h} notwendig, die Diskussion der serialen Raumgruppenkriterien zu erweitern, wenn nur die Lauesymmetrie an Stelle der Klassensymmetrie eindeutig festgestellt werden kann. Die Erweiterung bedeutet dabei, daß in der Klasse S_4 durch spezielle Punktlagen erreicht werden kann, daß die Drehspiegelung das seriale Raumgruppenkriterium serial und nur serial erzeugt. Die Zahl der möglichen, äquivalenten serialen Auslöschungsgesetze wird dadurch erhöht, während die weitere Diskussion dem Fall A völlig analog durchzuführen ist. Die Punktlagen $\llbracket m \ n \ \frac{1}{4} \rrbracket$ in \mathbb{G}_4^1 ergeben das seriale Gesetz: (004) fehlt, wenn

$l = \text{ungerade}$, welches in den Klassen C_4 und C_{4h} für die Raumsysteme \mathbb{C}_4^3 und \mathbb{C}_{4h}^2 , \mathbb{C}_{4h}^4 Raumgruppenkriterium ist. Die Punktlagen $[[m\ n\ \frac{1}{2}]]$ in \mathbb{C}_4^2 ergeben serial in (004) das Fehlen aller nicht durch vier teilbaren Ordnungen, wobei jedoch ein Anteil (der der innenzentrierten Translationsgruppe) integral gilt. Dieses Auslöschungsgesetz ist in den Raumgruppen \mathbb{C}_4^6 und \mathbb{C}_{4h}^6 Raumgruppenkriterium. Für diese beiden Fälle sind also bereits im Falle eines einzigen homogenen Gitterkomplexes Äquivalenzen zu den Kriterien der höher symmetrischen Raumsysteme möglich.

c) Zähligkeitsbeziehungen und Kompositionsmöglichkeiten.

Die vorstehende Darstellung hat ergeben, daß innerhalb der Raumsysteme isomorph ein und derselben Kristallklasse Kompositionen als einzig mögliche, den Raumgruppenkriterien äquivalente Operationen in Betracht kommen. Sie führen dabei auf dieselben Auslöschungen mit gleichem Geltungsbereich im Indizesfeld. Dabei wurden die Bedingungen formuliert, der die Komposition genügen muß, damit zonale und nur zonale bzw. seriale und nur seriale Auswahlregeln resultieren. Wird ein zonales oder ein seriales Auslöschungsgesetz beobachtet, so heißt dies, wenn keine integrale oder integrale und zonale Selektion unter den Reflexen existiert, daß der resultierende Strukturvektor keine weiteren Nullstellen als jene in der betreffenden Zone oder Ebenenserie besitzen darf. Dadurch ergeben sich, wie an einigen Stellen bereits angedeutet wurde, gewisse Einschränkungen hinsichtlich der Placierung der Streuzentren im Raum der Nichtidentität. Diese seien nachfolgend zusammengefaßt.

Allgemein interessieren vom Standpunkt der Auslöschungen nur diejenigen Kompositionen, welche durch ihren besondern Charakter die Zahl der ausgelöschten Reflexe erhöhen. Das bedingt, daß bei der Bestimmung der Raumgruppe nur Kompositionen von Gitterkomplexen interessieren, welche in den Kristallräumen mit einfach primitiver Translationsgruppe die Auslöschungen einer mehrfach primitiven Translationsgruppe ergeben, oder solche, welche in einem Raumsystem mit raumgruppenmäßig vollständig vorhandenen Reflexreihen in den leitenden Zonen und Ebenenserien eine Reihe von Reflexen in einer solchen Weise verbieten, wie es für andere Raumsysteme raumgruppenmäßig erfolgt. Aus dieser Betrachtung folgt allgemein, daß nur jene Raumsysteme das zonale oder seriale Verhalten eines andern durch Komposition erhalten können, welche sich von diesem durch eine größere Anzahl symmorpher Untergruppen unterscheiden. Die Komposition erfordert zur Erzeugung dieser Auslöschungen die Ineinanderstellung einer

um so größeren Zahl von Gitterkomplexen, je größer die Zahl der Untergruppen in denen sich die beiden Raumsysteme voneinander hinsichtlich der Symmorphie ihrer Untergruppen unterscheiden. Dadurch ist der systematische Weg, der oben zur Ableitung beschritten wurde, allgemein umschrieben. Es genügt nach diesem Zusammenhang, die Kompositionsmöglichkeiten der charakteristischen Untergruppen zueinander zu untersuchen, um dadurch durch Kombination die Kompositionsbeziehungen aller Raumsysteme abzuleiten.

Um in \mathfrak{C}_1^1 das zonale Verhalten von \mathfrak{C}_2^2 durch Komposition zu erhalten, muß zu einer Punktlage $[[m\ n\ p]]$ eine Punktlage $[[m'\ n'\ p + \frac{1}{2}]]$ gefügt werden, so daß für $k = 0$ der Strukturvektor den Auswahlfaktor $[1 + e^{\pi i l}]$ ausklammern läßt. Ist dabei jedoch speziell $n = n'$, so gilt das Auslöschungsgesetz nicht zonal in $[0\ 4\ 0]$, sondern nach (hkl) integral. Ausgezeichnet ist unter den Fällen $n = n'$ der Fall $n = 0$ und $n = \frac{1}{2}$, das heißt die Komposition von Punktlagen in den Spiegelebenen $(0\ 4\ 0)_0$ oder $(0\ 4\ 0)_{\frac{1}{2}}$. Jede solche Komposition von Punktlagen C_n , die zonal das Auslöschungsgesetz: $\cdot(hkl)$ fehlt, wenn l gleich ungerade ergibt, führt gleichzeitig auf ein nach (hkl) integrales Gesetz. Wenn in einer Basis eine Sorte von Streuzentren als einzige in der Anzahl 2 vorkommt, so kann nicht durch Komposition in \mathfrak{C}_1^1 das zonale Verhalten von \mathfrak{C}_2^2 erreicht werden, so daß in diesem Falle das Raumsystem \mathfrak{C}_2^2 als eindeutig bestimmt gelten kann. Ist die Anzahl der betreffenden Streuzentren gleich 4, so können diese nur allgemeine Lagen einnehmen, die Eigensymmetrie des Streuzentrums muß sicher C_4 sein. Ein solcher Schluß ist nun für jedes Paar von Raumsystemen möglich, von denen eines senkrecht zur leitenden Zone als Untergruppe \mathfrak{C}_1^1 , das andere dagegen \mathfrak{C}_2^2 besitzt. Sind mehrere solche Paare von charakteristischen Untergruppen \mathfrak{C}_n vorhanden, so gilt der Befund zunächst einzeln für jedes Paar. Die Zähligkeit, bis zu welcher das Raumsystem mit den Untergruppen \mathfrak{C}_2^2 eindeutig gegenüber demjenigen mit den Untergruppen \mathfrak{C}_1^1 bestimmt ist, erhöht sich, indem die Einzelzähligkeiten der Kompositionen sich multiplikativ zur Gesamtzähligkeit zusammensetzen.

Sind beispielsweise zwei charakteristische Untergruppenpaare \mathfrak{C}_1^1 und \mathfrak{C}_2^2 vorhanden, so verknüpft eine erste Komposition zwei Komplexe A und B in geeigneter Lage, um dadurch das erste Gesetz zu erzeugen. Zu A wird durch eine zweite Komposition ein Komplex A' , zu B ein Komplex B' gefügt, damit dadurch das zweite Auslöschungsgesetz resultiert.

Eine vollständig analoge Betrachtung läßt sich für die Raumsysteme isomorph den Klassen C_2 , C_3 , C_4 und C_6 durchführen. Damit in \mathfrak{C}_2^2 das serielle Verhalten von \mathfrak{C}_2^2 resultiert, muß zu einem Komplex $[[m\ n\ p]]$ durch Komposition ein Komplex an der Stelle $[[m'\ n + \frac{1}{2}\ p']]$ gehören, wobei m und m' , p und p' voneinander sich nicht um eine bezüglich 2 bestimmt rationale Differenz unterscheiden dürfen, da in diesem Falle eine integrale Selektion bestehen muß, wenn nur eine rationale Anordnung von Punkten in der Basis enthalten ist. Insbesondere führt auch hier eine Besetzung der digonalen Drehungsachsen, wenn sie gleichzeitig in der Ebenenserie ein seriales Gesetz ergeben soll, immer auf eine nach (hkl) integral gültige Auswahlregel. Sind in der Basis aber nur zwei Streuzentren vorhanden, so daß eine Komposition nur auf den einzähligen Punktlagen C_2 möglich ist, so kann unter keinen Umständen ein seriales Gesetz in der leitenden Ebenenserie resultieren und demzufolge muß dann das Raumsystem \mathfrak{C}_2^2 gegenüber dem Raumsystem \mathfrak{C}_1^1 als eindeutig bestimmt gelten, da die Schraubung in diesem Fall einzig mögliche erzeugende Operation ist. Sind mehrere

Scharen \mathfrak{C}_2 vorhanden, die in einem Raumsystem \mathfrak{C}_2^1 , im andern Raumsystem Scharen \mathfrak{C}_2^2 darstellen, so ist die Erweiterung genau gleich wie bei den Untergruppen \mathfrak{C}_2 zu treffen, wodurch die Zahl der Streuzentren in der Basis, bis zu welcher Eindeutigkeit vorliegt, in gleicher Weise erhöht wird. Um in \mathfrak{R}^1 das dreifach serielle Verhalten von \mathfrak{R}^4 zu erzeugen, sind folgende Kompositionen notwendig:

$\llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket$ für das serielle Gesetz in $(0\ 0\ l)$. Zu jedem dieser Punkte eine Punktlage $\llbracket m'' n + \frac{1}{2} p'' \rrbracket$ für das serielle Gesetz in $(0\ k\ 0)$ und schließlich zu jedem dieser vier Punkte eine Punktlage $\llbracket m + \frac{1}{2} n''' p''' \rrbracket$ für das serielle Gesetz in $(h\ 0\ 0)$.

Es sind somit acht allgemeine Gitterkomplexe notwendig, um in \mathfrak{R}^1 die serielle und nur serielle Selektion von \mathfrak{R}^4 zu erreichen. Enthält eine Basisgruppe mit den Raumgruppenkriterien von \mathfrak{R}^4 vier gleiche Streuzentren in der Basis, so ist damit diese Raumgruppe gegenüber allen andern Raumsystemen \mathfrak{R} als sicher bestimmt zu betrachten.

Analoge Betrachtungen lassen sich für die Raumsysteme \mathfrak{C}_3 , \mathfrak{C}_4 , \mathfrak{C}_6 durchführen; immer ist eine Besetzung der Drehungsachsen mit der Möglichkeit, durch Komposition serielle Raumgruppenkriterien zu erzeugen, ausgeschlossen. Bei den nicht primitiven Schraubungsgruppen (\mathfrak{C}_4 und \mathfrak{C}_6) darf zwar eine Besetzung derjenigen Drehungsachsen vorliegen, welche den beiden verglichenen Raumsystemen gemeinsam sind, also beispielsweise der Triglyren im Falle von \mathfrak{C}_6^1 und \mathfrak{C}_6^6 . In der Tabelle III sind die Verhältnisse zusammengefaßt worden.

Tabelle III.

$\mathfrak{C}_2^1 \rightarrow \mathfrak{C}_2^2 \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 2 \cdot 2$
$\mathfrak{C}_4^1 \rightarrow \mathfrak{C}_4^3 \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 2 \cdot 4$ bzw. $2 \cdot 2$
$\mathfrak{C}_4^3 \rightarrow \mathfrak{C}_4^{2,4} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 2 \cdot 4$
$\mathfrak{C}_4^1 \rightarrow \mathfrak{C}_4^{2,4} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m'' n'' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m''' n''' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 4 \cdot 4$
$\mathfrak{C}_3^1 \rightarrow \mathfrak{C}_3^{2,3} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m'' n'' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 3 \cdot 3$
$\mathfrak{C}_6^1 \rightarrow \mathfrak{C}_6^6 \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 2 \cdot 6$ bzw. $< 2 \cdot 2$
$\mathfrak{C}_6^{4,5} \rightarrow \mathfrak{C}_6^{2,3} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 2 \cdot 6$
$\mathfrak{C}_6^1 \rightarrow \mathfrak{C}_6^{4,5} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m'' n'' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 3 \cdot 6$ bzw. $< 3 \cdot 3$
$\mathfrak{C}_6^6 \rightarrow \mathfrak{C}_6^{2,3} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m'' n'' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 3 \cdot 6$
$\mathfrak{C}_6^1 \rightarrow \mathfrak{C}_6^{2,3} \{ \llbracket m' n' p \rrbracket + \llbracket m' n' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m'' n'' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m''' n''' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m'''' n'''' p + \frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket m''''' n''''' p + \frac{1}{2} \rrbracket \}$	$< 6 \cdot 6$

Die anschließend an die Kompositionssymbole beigefügten Faktoren geben die Anzahl gleicher Streuzentren im Elementarparallelepiped, für die das Raumsystem mit kleinerer Schraubungskomponente als eindeutig bestimmt gelten kann, gegenüber demjenigen Raumsystem, in welchem die Komposition durchgeführt wird. Erst dann, wenn zum mindesten eine Sorte von Streuzentren in einer größeren Anzahl im Elementarbereich auftritt, muß die Mehrdeutigkeit durch Komposition erörtert werden.

Vergleicht man zwei beliebige Raumsysteme miteinander, so geht man am zweckmäßigsten von der gleichen Darstellung der beiden Raumsysteme durch charakteristische Untergruppen aus, die sich bereits für die Ab-

leitung der Örter der elementaren Auslöschungsgesetze bewährt hat. Man wählt als Darstellungen durch charakteristische Untergruppen diejenigen, welche die größte Zahl Untergruppen \mathbb{C}_s enthalten. Hernach führt man für die einzelnen Untergruppen die Betrachtung entsprechend den vorangehenden Bemerkungen durch und kann demzufolge angeben, bis zu welcher Zahl von Streuzentren für eine Basis, welche solche von nur einer Art enthält, die Raumgruppenbestimmung als sicher anzusehen ist. Sind mehrere Sorten von Streuzentren vorhanden, so folgen aus diesen Überlegungen Einschränkungen für die Platzierung von mindestens einer der Sorten verschiedener Streuzentren. Welche Streuzentren sich dabei in der notwendigen allgemeinen Lage zu den Symmetrieelementen befinden, um die Selektion als im Indizesfeld beschränkte zu erhalten, ergibt sich erst aus der Verwertung weiterer Auslöschungen in höheren Ordnungen oder aus Feststellungen über den gesamten Intensitätsverlauf.

Um den Einblick in die allgemeinen Kompositionsbeziehungen einer Kristallklasse zu vertiefen, soll deren Mannigfaltigkeit für die Klasse C_{2h} explizite dargestellt werden.

Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^1 , charakteristische Untergruppen: $\mathbb{C}_2^1 + \mathbb{C}_2^1$.

Keines der nicht symmorphen Raumsysteme kann das Selektionsverhalten des Raumsystems \mathbb{C}_{2h}^1 aufweisen.

Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^2 , charakteristische Untergruppen: $\mathbb{C}_2^1 + \mathbb{C}_2^2$.

Das Verhalten von \mathbb{C}_{2h}^2 ist möglich, wenn in \mathbb{C}_{2h}^1 die Komposition vorliegt:

$$\{[mnp] + [m'n + \frac{1}{2}p']\}.$$

Damit ist eine Besetzung der Digyren in \mathbb{C}_{2h}^1 unvereinbar, damit implizit auch eine solche der Punktlage C_{2h} . Enthält ein Elementarbereich mit diesen Auslöschungen nur zwei gleiche Streuzentren, so ist die Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^2 eindeutig bestimmt. Ist die Zahl der Streuzentren für alle Sorten gleich zwei, so gilt dasselbe.

Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^4 , charakteristische Untergruppen: $\mathbb{C}_2^2 + \mathbb{C}_2^1$.

Das Verhalten von \mathbb{C}_{2h}^4 ist möglich, wenn in \mathbb{C}_{2h}^1 die Komposition vorliegt:

$$\{[mnp] + [mn'p + \frac{1}{2}]\}.$$

Mit dieser steht eine Besetzung der Spiegelebenen in \mathbb{C}_{2h}^1 in Widerspruch, damit auch eine Lokalisierung in Punktlagen C_{2h} . Wiederum gilt, daß, wenn eine Basis mit diesen Auslöschungen nur zwei gleiche Streuzentren (oder verschiedene Streuzentren, aber alle in der Anzahl 2) enthält, die Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^4 als eindeutig bestimmt gelten darf.

Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^5 , charakteristische Untergruppen: $\mathbb{C}_2^2 + \mathbb{C}_2^2$.

Das Verhalten von \mathbb{C}_{2h}^5 erzeugen äquivalent die folgenden Kompositionen in den folgenden Raumsystemen:

in \mathbb{C}_{2h}^1 die Komposition: $\{[mnp] + [m'n + \frac{1}{2}p'] + [mn'p + \frac{1}{2}] + [m'n' + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}]\}$

in \mathbb{C}_{2h}^2 die Komposition: $\{[mnp] + [mn'p + \frac{1}{2}]\}$

in \mathbb{C}_{2h}^4 die Komposition: $\{[mnp] + [m'n + \frac{1}{2}p']\}.$

Für alle drei Raumsysteme, die nach \mathbb{C}_{2h}^5 komponierbar sind, scheidet eine Besetzung der Punktsymmetrieelemente allein aus, da mit einer solchen eine Folge von Auslöschungen außerhalb der leitenden (hkl) -Mannigfaltigkeiten der Klasse C_{2h} verbunden sein müßte. Sind in einer Basis mit den für \mathbb{C}_{2h}^5 charakteristischen Auslöschungen nur vier gleiche Streuzentren enthalten, so darf die Raumgruppe als eindeutig bestimmt gelten.

Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^3 . Charakteristische Untergruppen: $\mathbb{C}_s^3 + \mathbb{C}_3$.

Das Verhalten von \mathbb{C}_{2h}^3 ergeben durch Komposition die Raumsysteme \mathbb{C}_{2h}^1 und \mathbb{C}_{2h}^2 . Örter, welche Träger dieser Auslöschungen (dann erzeugt durch Symmetrieeoperationen und nicht durch Komposition) sind, besitzen die Raumsysteme \mathbb{C}_{2h}^2 und \mathbb{C}_{2h}^5 .

Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^6 . Charakteristische Untergruppen: $\mathbb{C}_s^4 + \mathbb{C}_2$.

Das Verhalten von \mathbb{C}_{2h}^6 ergeben durch Kompositionen die folgenden Raumsysteme:

$\mathbb{C}_{2h}^{1,2}$ mit der Komposition $\{[mn\bar{p}] + [mn'p + \frac{1}{2}] + [m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p] + [m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p]\}$

$\mathbb{C}_{2h}^{4,5}$ mit der Komposition $\{[mn\bar{p}] + [m + \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}p]\}$

\mathbb{C}_{2h}^3 mit der Komposition $\{[mn\bar{p}] + [mn'p + \frac{1}{2}]\}$.

Die speziellen Punktlagen $[\frac{1}{4}n0]$ bzw. $[\frac{1}{4}n\frac{1}{2}]$ in \mathbb{C}_{2h}^2 nach dem Schema

$$\{[mn\bar{p}] + [mn'p + \frac{1}{2}]\}$$

komponiert, ergeben bereits die Selektion von \mathbb{C}_{2h}^6 . Die Punktlagen $[\frac{1}{4}n\frac{1}{2}]$ in \mathbb{C}_{2h}^5 schließlich besitzen durch den Charakter des Raumsystems und durch ihren speziellen Bau (einfach flächenzentriert!) die gesamte Zahl der Auslöschungen, welche für \mathbb{C}_{2h}^6 charakteristisch sind. Fälle wie den letzten leitet man leicht an Hand der Tabellen der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln ab. Sind in \mathbb{C}_{2h}^6 vier gleichartige Streuzentren vorhanden, so ist das Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^3 ausgeschlossen, da bei einer solchen Anzahl der Streuzentren die Komposition Punktlagen C_{2h} verwenden müßte, woraus notwendig eine integrale Regel folgen würde. Für eine Komposition mit mehr als vier Streuzentren dürfen keine Punktlagen C_s benutzt werden, da hierbei in allen Fällen eine integrale Selektion resultieren muß. Analoge Überlegungen führen auch gegenüber den andern Raumsystemen auf die Anzahl vier als Zahl von gleichen Streuzentren, für welche \mathbb{C}_{2h}^6 eindeutig erwiesen ist.

d) Bestimmung der Basiskoordinaten.

Die Untersuchung der Translationsgruppe und des Raumsystems einer Kristallstruktur sind Spezialaufgaben, die sich bei der Ermittlung der Basiskoordination stellen. Es erweist sich normalerweise als zweckmäßig, deren Lösung als erste Phasen einer Strukturbestimmung anzustreben, weil die Kenntnis der Symmetrieeigenschaften des Kristallraumes, dem eine Kristallstruktur angehört, die Ermittlung der Basiskoordinaten wesentlich erleichtern kann (zur Bestimmung der Basiskoordinaten wird die Ermittlung der Koordinatentripel $[mn\bar{p}]$ und der Eigensymmetrie der Punkte $[mn\bar{p}]$ gerechnet). Um die Strukturbestimmung nach ermittelter Translationsgruppe und bestimmtem Raumsystem zu Ende zu führen, müssen nunmehr die unbenutzt gebliebenen Auslöschungen, vorzugsweise

die in höheren Ordnungen, zur Lokalisierung der einzelnen Streuzentren im Symmetriegerüst des bestimmten Kristallraumes verwendet werden. Gleichzeitig wird man die Symmetrieeigenschaften desselben, voran die Zähligkeiten seiner verschiedenen Punktlagen, mit den Anzahlen von Streuzentren in Beziehung setzen. Genügen die vorhandenen Auslöschungen nicht, um alle Basiskoordinatentripel zu eruieren, so hat eine Untersuchung der Intensitäten überhaupt einzusetzen. Diese wird mit Vorteil von den Auslöschungen ausgehen, die den einzelnen Komplexen, aber nicht der gesamten Basisgruppe zukommen, namentlich dann, wenn an Hand der vorangegangenen Überlegungen sich einzelne Sorten der Streuzentren bereits einwandfrei hatten placieren lassen. Die Zahl der Parameter der Struktur wird dementsprechend für diejenige Teilmannigfaltigkeit des Indizesfeldes reduziert, innerhalb welcher eine oder mehrere Streuzentrensorten an die Gesamtintensität nichts beitragen. Für diese Untersuchungen muß eine anpassungsfähige, explizite Darstellung der Auslöschungsgesetze der 230 Kristallräume des Diskontinuums gesucht werden.

Vom strukturtheoretischen Standpunkte aus muß scharf unterschieden werden, ob es gelingt, für eine Kristallstruktur die Basiskoordinaten im soeben definierten Sinn, also nach Lage und Eigensymmetrie der Punktlage, zu bestimmen, oder ob es nur möglich ist, generell die Koordinatentripel anzugeben, ohne jedoch dem einzelnen die ihm zukommende Eigensymmetrie zuzuordnen.

Beim Abschluß der Untersuchung der möglichen Mehrdeutigkeiten in der Raumgruppenbestimmung ist schließlich folgender Punkt zu diskutieren: Angenommen, daß Auslöschungen gefunden werden, welche für ein Raumsystem R charakteristisch sind. Dieselben sollen zunächst als eindeutig angesehen werden, so daß nur Basisgruppen im Raumsystem R in die Diskussion der Basiskoordinatenbestimmung eingehen. Erst im Anschluß daran suchen wir nach den Raumsystemen, welche Basisgruppen aufbauen lassen, die ebenfalls mit den beobachteten Auslöschungen vereinbar sind. Dabei fragt es sich, ob unter bloßer Berücksichtigung der Schwerpunkte die Diskussion dieser letzteren Fälle in der Diskussion aller Punktlagen des charakteristischen Raumsystems R enthalten ist, oder ob dieser gegenüber Zusatzbetrachtungen notwendig sind. Wenn nämlich die Mannigfaltigkeit der Basisgruppen in den zusätzlich möglichen Raumgruppen ein Teil derjenigen im charakteristischen Raumsystem R ist, so ist an sich die Diskussion der Basisgruppen in R erschöpfend. Die weiterhin mit den beobachteten Auslöschungen verträglichen Punktanordnungen außerhalb des Raumsystems R ergeben sich dann aus den in R mög-

lichen durch bloße Symmetriereduktion, d. h. durch Änderung der Eigensymmetrie der Punktlagen oder der Zusammengehörigkeit der Punkte oder beider. Wenn hingegen in einem zweiten Raumsystem eine Basisgruppe mit den Auslöschungen verträglich ist, die in der gesamten Mannigfaltigkeit von Basisgruppen im Raumsystem R nicht enthalten ist, genügt die Betrachtung der Raumgruppe R allein nicht, da ja ohne Berücksichtigung dieses zweiten Raumsystems mögliche Punktanordnungen übersehen werden. Im Einzelfalle liegen die Verhältnisse wie folgt: Die zusätzlich möglichen Punktanordnungen sind in denen des Raumsystems R dann enthalten, wenn sie in Raumsystemen auftreten, deren Operationen sämtlich in R enthalten sind. Diese Punktanordnungen stellen in ihrem Symmetriegrad gegenüber den Basisgruppen von R reduzierte Basisgruppen dar. Neue Fälle, die in der in R möglichen Mannigfaltigkeit nicht enthalten sind, ergeben sich in Raumsystemen, welche Operationen besitzen, die in denen von R nicht enthalten sind. Im Falle der Bestimmung der Translationsgruppe sind die Operationen der zusätzlich möglichen Raumgruppen stets in denjenigen des (mehrfach primitiven) Raumsystems R enthalten, so daß hier durch Symmetriereduktion die Gesamtheit möglicher Basisgruppen sich ableiten läßt. Im Raumsystem \mathbb{C}_2^2 liegen auf den Geraden $[\frac{1}{4}n0]$ und $[\frac{1}{4}n\frac{1}{2}]$ Punktlagen, welche basiszentrierte Gitter bilden, so daß die Bestimmung der Translationsgruppe von \mathbb{C}_2^3 mehrdeutig erscheint. \mathbb{C}_2^3 enthält nun aber sämtliche Operationen von \mathbb{C}_2^2 , so daß die Geraden $[\frac{1}{4}n0]$ und $[\frac{1}{4}n\frac{1}{2}]$ in \mathbb{C}_2^3 Punkte beherbergen, deren Gitterkomplexe durch diagonale Schraubung und durch die mehrfach primitive Translationsgruppe zentriert werden, also eine Entartung ihrer Koordinatentripel zeigen (dem entspricht geometrisch die Besetzung eines Punktsymmetrieelements, in unserem Falle einer Digyre). Die in \mathbb{C}_2^2 möglichen basiszentrierten Gitterkomplexe sind demnach mit den Gitterkomplexen der Symmetrie C_2 in \mathbb{C}_2^2 identisch, so daß die Diskussion des Raumsystems \mathbb{C}_2^3 die Untersuchung der in \mathbb{C}_2^2 möglichen basiszentrierten Basisgruppen als Teil enthält. Symmetriereduktion von C_2 auf C_1 führt gegebenenfalls die beiden Möglichkeiten ineinander über. Alle anderen Punktanordnungen mit Basiszentrierung in \mathbb{C}_2^2 müßten Kompositionen als erzeugende Operationen besitzen. Die Komplexe der Einzelpunktlagen sind als Teilkomplexe aber sämtlich in \mathbb{C}_2^3 enthalten, die Art der Komposition ist derart durch die beobachteten Auslöschungen eindeutig festgelegt, daß sie die Komplexe von \mathbb{C}_2^2 in jene von \mathbb{C}_2^3 überführt. Es genügt also in diesem Falle, \mathbb{C}_2^3 zunächst als eindeutig anzusehen, die Parameterbestimmung vorzunehmen und dann die Fälle möglicher Symmetriereduktionen zu betrachten.

Im Falle der Raumsystembestimmung wurden zwei verschiedene Fälle von Mehrdeutigkeiten erkannt: solche in Raumsystemen derselben Klasse und solche in Raumsystemen niedriger symmetrischer Klassen. Die oben geforderte Beziehung unter den Operationen der zusätzlich möglichen Raumgruppen zum Raumsystem R ist offenbar nur im zweiten Falle erfüllt, wenn das niedriger symmetrische Raumsystem eine Untergruppe des Raumsystems R darstellt. Elementar oder kompositionsmäßig erzeugte Auslöschungen sind dann stets mit Punktanordnungen verknüpft, welche sich durch Symmetriereduktion aus denen des Raumsystems R ergeben. Die Punkte der Ebene $[[m\ n\ \frac{1}{4}]]$ in \mathfrak{B}^4 besitzen die Auslöschungen, welche \mathfrak{B}_h^{16} kennzeichnen. Weil nun \mathfrak{B}^4 Untergruppe von \mathfrak{B}_h^{16} , enthält \mathfrak{B}_h^{16} alle Operationen von \mathfrak{B}^4 , also auch die erzeugende der Auslöschungen der Komplexe von $[[m\ n\ \frac{1}{4}]]$ in \mathfrak{B}^4 . Weil nun aber die in \mathfrak{B}_h^{16} gegenüber \mathfrak{B}^4 hinzutretenden Gleitspiegelungen dieselbe relative Punktanordnung erzeugen, muß für die Punktlagen $[[m\ n\ \frac{1}{4}]]$ in \mathfrak{B}_h^{16} eine Entartung der Koordinaten eintreten, welcher die Besetzung einer Spiegelebene entspricht. Es herrschen somit die vollständig analogen Beziehungen wie bei den Translationsgruppen, so daß auch hier die Diskussion von \mathfrak{B}_h^{16} die möglichen Fälle in \mathfrak{B}^4 enthält und durch anschließende Symmetriereduktion ableiten läßt.

Anders verhält sich der erste Fall: Hier wird der Bedingung, daß die Operationen des einen Raumsystems in denjenigen des andern enthalten sind, nicht genügt. Damit ist die Möglichkeit, daß ein zweites Raumsystem gegenüber dem durch die Auslöschungen charakterisierten Raumsystem R neue Punktanordnungen enthält, die gesondert zu diskutieren sind, gegeben. Zum Beispiel: Beobachtete Auslöschungen: $(h\ 0\ l)$ fehlt, wenn $l = \text{ungerade}$, Raumgruppenkriterium für \mathfrak{C}_s^2 . Anzahl der Streuzentren im Elementarparallelepiped = 8. Mögliche Punktanordnungen sind in \mathfrak{C}_s^2 und \mathfrak{C}_s^1 beispielsweise:

$$\begin{aligned} \mathfrak{C}_s^2: & \left[\begin{array}{l} [m_1\ n_1\ p_1 \mid m_1\ \bar{n}_1\ p_1 + \frac{1}{2}] \\ [m_2\ n_2\ p_2 \mid m_2\ \bar{n}_2\ p_2 + \frac{1}{2}] \\ [m_3\ n_3\ p_3 \mid m_3\ \bar{n}_3\ p_3 + \frac{1}{2}] \\ [m_4\ n_4\ p_4 \mid m_4\ \bar{n}_4\ p_4 + \frac{1}{2}] \end{array} \right] \\ \mathfrak{C}_s^1: & \left[\begin{array}{l} [m_1\ n_1\ p_1 \mid m_1\ \bar{n}_1\ p_1] \\ [m_1\ n_2\ p_1 + \frac{1}{2} \mid m_1\ \bar{n}_2\ p_1 + \frac{1}{2}] \\ [m_3\ n_3\ p_3 \mid m_3\ \bar{n}_3\ p_3] \\ [m_3\ n_4\ p_3 + \frac{1}{2} \mid m_3\ \bar{n}_4\ p_3 + \frac{1}{2}] \end{array} \right] \end{aligned}$$

Die für \mathfrak{C}_s^1 erwähnte Basisgruppe läßt sich in \mathfrak{C}_s^2 nicht erzeugen. Auch eine vollständige Diskussion aller in \mathfrak{C}_s^2 möglichen Punktanord-

nungen führt nicht auf diesen Fall, der somit ohne Zusatzbetrachtung übersehen wird. Damit würden natürlich auch sämtliche aus ihm sich ergebenden Fälle niedriger Symmetrie nicht beachtet.

Zusammenfassend läßt sich daher folgende Aussage machen: Die mit den beobachteten Auslöschungen verträglichen Fälle lassen sich aus dem durch diese Auslöschungen charakterisierten Raumsystem ableiten, wenn sie in Raumgruppen auftreten, deren Operationen in denen des letzteren enthalten sind. Die übrigen Möglichkeiten von Basisgruppen, die mit den beobachteten Auslöschungen verträglich sind, folgen erst aus den hier abgeleiteten Zusatzbetrachtungen. Methodisch bedeutet dies folgendes: Zusatzbetrachtungen sind notwendig für die Mehrdeutigkeiten der Raumsystembestimmung innerhalb der Raumsysteme derselben Klasse und Translationsgruppe. Es ist beispielsweise \mathbb{C}_{2h}^6 gegen \mathbb{C}_{2h}^3 zusätzlich zu diskutieren; dabei enthält diese Diskussion gleichzeitig auch diejenige gegenüber \mathbb{C}_{2h}^4 und \mathbb{C}_{2h}^2 . Alle übrigen Fälle, wie zum Beispiel diejenigen in \mathbb{C}_{2h}^5 , folgen durch Symmetriereduktion.

Ein besonders ausgezeichnete Fall liegt dann vor, wenn die Auslöschungen hinreichen, um die Basiskoordinaten in ihrer Gesamtheit festzulegen. Man kann dann, statt die Teilbestimmungen entsprechend den hier beschriebenen Diskussionen durchzuführen, zunächst aus den Auslöschungsgesetzen die Koordinatentripel $\ll mnp \gg$ bestimmen, ohne nach deren Symmetrie zu fragen, und damit die Schwerpunktsanordnung der Basis erhalten. Dann ergibt sich die rein strukturtheoretische Aufgabe, zu untersuchen, in welchen Kristallräumen des Diskontinuums eine solche Punktanordnung möglich ist, und welche Einzelsymmetriebedingungen in den verschiedenen Fällen die Streuzentren zu erfüllen haben¹⁾. Das Endresultat der beiden Analysen einer Kristallstruktur muß selbstverständlich zum gleichen Ziel führen, und es wird vom Einzelfall abhängen, welcher Weg der Kristallstrukturbestimmung sich als der rationellere erweist.

§ 10. Pseudosymmetrien.

Die vergleichende Betrachtung der Kristallstrukturen sucht unter den ermittelten Strukturen Beziehungen aufzustellen, um damit die Faktoren erfassen zu können (bzw. die mit ihnen zusammenhängenden strukturell direkt wahrnehmbaren Tatbestände), auf die die Auslese der tatsächlich

1) Als Beispiel dieser Behandlung siehe E. Brandenberger, Zur Frage der Kristallstruktur des Eises. Z. Krist. 73, 429. 1930.

realisierten Strukturen aus der strukturgeometrisch sich bietenden Mannigfaltigkeit zurückgeht. Im Falle niedriger symmetrischer Strukturen ist dabei der Nachweis von Pseudosymmetrien wesentlich. Weil aber höher symmetrische Basisgruppen einer Analyse leichter zugänglich sind, und zudem die Auslöschungsgesetze sich zur speziellen Metrik der Basisgruppe invariant verhalten, fragt es sich, in welcher Weise sich die Lehre von den Pseudosymmetrien bei einer Strukturanalyse verwenden läßt. Nach dem am Ausgang des § 2 Bemerkten kann es sich dabei natürlich nur um die Betrachtung jener Symmetrien handeln, die in der Punktanordnung zum Ausdruck kommen und nicht um jene, von der Strukturanalyse noch nicht erfaßt, die in der Teilchensymmetrie liegen. Dieser Zusammenhang erlaubt, den dort ausgesprochenen Befund auch so zu deuten, daß die Strukturanalyse in ihrer heutigen Form zwischen Symmetrie (das sei der höchst symmetrisch aufgefaßte Fall) und damit verwandten »innern Pseudosymmetrien« nicht unterscheiden kann¹⁾.

Die Betrachtung der Pseudosymmetrien in diesem Sinne kann erst nach Einführung der Komposition erfolgen, da ohne die Möglichkeit der Komposition nur die »innern Pseudosymmetrien« sich darstellen lassen, indem dabei von einem niedrig symmetrischen Komplex bestimmter Zähligkeiten ausgegangen wird, der im Falle einer speziellen Metrik der Basisgruppe insofern höher symmetrisch wird, als die Eigensymmetrie der Punktlage steigt. Die Komposition von Komplexen in speziellen Lagebeziehungen dagegen führt von niedrig symmetrischen Komplexen bei gleicher oder nur partiell sich ändernder Teilchensymmetrie zu höher symmetrischen Punkthaufen. Dabei sind zweierlei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Auslöschungen eines höher symmetrischen Strukturtyps, der seinerseits aus einem Gitterkomplex oder bereits aus einer Komposition solcher bestehen kann, werden beobachtet. In der Metrik der Basisgruppe jedoch sind keine Anklänge an höher symmetrische Verhältnisse vorhanden. Der Sinn der beobachteten Selektion unter den Reflexen liegt dann offenbar lediglich darin, daß auch im niedriger symmetrischen Fall eine analoge, relative Punktanordnung existiert, wobei eine Reihe von Symmetrioperationen der höher symmetrischen Basis im Falle der niedriger symmetrischen durch Kompositionen ersetzt wurden. Diese

1) In einem gewissen Sinn ergibt sich daher folgender Parallelismus mit den phänomenologisch wahrnehmbaren Verhältnissen: die »innern Pseudosymmetrien« entsprechen den makroskopischen Pseudosymmetrien, wie sie sich in der Metrik des Kristalles äußern, die »äußern Pseudosymmetrien«, die auf Kompositionen zurückführen, dagegen den durch Zwillingsbildung angestrebten höheren Symmetrien im Falle makroskopischer Betrachtung.

Feststellung entscheidet noch nicht darüber, ob die Struktur als deformierte dem höher symmetrischen Typ zugezählt werden darf, da aus den Auslöschungen (wie den Intensitätsverhältnissen überhaupt) über die absoluten, topologischen Qualitäten einer Struktur keine Aussagen folgen. Diese sind erst möglich, wenn die spezielle Metrik der Basis, d. h. jene der Translationsgruppe, mit in Betracht gezogen wird. Die Strukturanalyse wird indessen diese Zusammenhänge auch dann berücksichtigen, wenn den topologischen Bedingungen eines Strukturtypus nicht genügt wird, indem sie ihr in ihren ersten Phasen wertvolle Wegleitung sein können.

b) Zunächst wie in Fall a) Auslöschungen eines höher symmetrischen Strukturtypus beobachtet; zusätzlich dazu zeigt die Metrik der Basisgruppe eine Annäherung an höher symmetrische Verhältnisse. In diesem Falle folgt daraus naturgemäß, daß die Punktanordnung im niedriger symmetrischen Fall nicht nur in ihren relativen Lagebeziehungen, sondern auch in ihren absoluten an höhere Symmetrie erinnert. Dabei ist es dann gerechtfertigt, die Struktur als eine deformierte des betreffenden, höher symmetrischen Typus anzusehen. Auf die Aufgabe, einem bestimmten Strukturtyp alle mit ihm verträglichen Basisgruppen unter Angabe der dann herrschenden Parameterwerte der Translationsgruppe zuzuordnen, soll hier nicht eingegangen werden; die Aufgabe erscheint um so sinnvoller, als eine Betrachtung des experimentell bestimmten Materials zur Erfahrung führt, daß die feste Materie nur eine auffallend kleine Auslese unter der strukture geometrischen Mannigfaltigkeit realisiert (P. Niggli¹).

Um Pseudosymmetrien in einem solchen Sinne aufzudecken, genügt es nicht mehr, die leitenden Zonen und Ebenenserien der betreffenden Klasse allein zu betrachten, sondern es müssen alle jene (hkl)-Mannigfaltigkeiten mitberücksichtigt werden, welche bei ansteigender Symmetrie zu leitenden Zonen oder Ebenenserien werden. Zweckmäßig wird man sich auch dabei von der Gruppenstruktur der Symmetrien der einzelnen Kristallräume leiten lassen und zunächst feststellen, in welchen höher symmetrischen Kristallräumen die gegebene Raumgruppe als Untergruppe enthalten ist. Dadurch ist ein systematischer Weg gegeben, um mit ansteigender Symmetrie eine immer größere Zahl von leitenden (hkl)-Bereichen in die Diskussion aufzunehmen. Leitende Ebenenserien niedrig symmetrischer Raumsysteme können bei wachsender Symmetrie in leitende Zonen übergehen und damit ihre Selbständigkeit als Geltungsbereich verlieren. Die gegebene Darstellung der Raumsystemsbestimmung ist einer

¹) P. Niggli, Stereochemie der Kristallverbindungen. Z. Krist. Im Erscheinen.

solchen Erweiterung auf die Fragen nach bestehenden Pseudosymmetrien angepaßt. Bei ihrer praktischen Anwendung darf nicht vergessen werden, daß erst nach einer geeigneten Transformation der Einheitsvektoren durchsichtige Beziehungen zu höher symmetrisch struierten Basisgruppen sich ergeben können.

Die Untersuchung der Auslöschungsgesetze der 230 Raumsysteme, ihrer systematischen Darstellung und strukturanalytischen Verwertung hat Herr Professor P. Niggli im Sommer 1927 in seiner Vorlesung über Kristallstrukturlehre angeregt. Für den Vorschlag, diese Ausarbeitung zu übernehmen, und die stete Förderung, der ich dabei teilhaftig werden durfte, bin ich meinem verehrten Lehrer sehr zu Dank verpflichtet.

Zürich, Mineralogisch-petrographisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Juni 1930.

Eingegangen den 18. Juli 1930.

Die Methode der Totalreflexion für eine beliebig orientierte Kristallfläche.

Von

Fr. Schwietring in Celle.

II. Teil.

Inhalt.

Seite

II. Entwicklung der mineralogischen Untersuchungsmethode für eine beliebig orientierte Kristallfläche beim Aragonit.	
1. Die Justierung des Apparates mit Hilfe der Grenzwinkel für Luft, Wasser, Kalkspat und Quarz.	
A. Genauigkeit der Mikrometerschraube	89
B. Die vier Forderungen für die Justierung	89
C. Beobachtungsfehler, Justierfehler, Schwankungsmittelwert	90
D. Grenzwinkelwerte für Luft, Wasser, Glas, Kalkspat, Quarz	94
E. Das Korrektionsglied ΔJ_T	96
F. Einfluß des Beobachtungsfehlers auf den Brechungsindex	98
G. Bestimmung der Brechungsindizes für Monobromnaphtalin und Methylenjodid	99
2. Die Bedeutung des Produktes $N \sin J$ bei Kristallen	100
3. Extremale Grenzwinkel und charakteristische Nikolazimute für eine beliebig orientierte Fläche beim Aragonit.	
A. Extremale Grenzwinkel	103
B. Azimute des Horizontalkreises	105
C. Die charakteristischen Azimute für einen in den Gang der streifend einfallenden Strahlen eingeschalteten Nikol	108
D. Die charakteristischen Azimute für einen in den Gang der gebrochenen und der reflektierten Grenzstrahlen eingeschalteten Nikol.	
a) Berechnung	110
b) Beobachtung	124
4. Formulierung der Untersuchungsmethode.	
A. Art der Beleuchtung	126
B. Drehungswinkel für die Polarisationsrichtung bei der Brechung	126
C. Allgemeiner Fall: Beliebige Lage der Kristallfläche	127
D. Besonderer Fall: Kristallfläche nahezu parallel der Ebene der optischen Achsen	127
III. Anwendung der Untersuchungsmethode	127
IV. Ergebnisse	131

Weitere Bezeichnungen für den II. Teil.

J_R : berechneter Grenzwinkel.

J_T : bei Totalreflexion beobachteter Grenzwinkel.

J_S : bei streifendem Einfall beobachteter Grenzwinkel.

Φ_T : bei Totalreflexion beobachteter extremaler Grenzwinkel.

Φ_S : bei streifendem Einfall beobachteter extremaler Grenzwinkel.

r : Halbkugelradius.

e : Betrag, um den der Halbkugelmittelpunkt zu tief liegt.

n : wahrer Wert für den Brechungsindex.

n' : zunächst beobachteter Brechungsindex.

$\Delta n = n - n'$: Korrektionsglied für n' .

dn : Beobachtungsfehler für n .

$\Delta J = J_R - J_T$: Korrektionsglied für J_T .

$\Delta \Phi$: Korrektionsglied für Φ_T .

r : Radius der Fußpunktskurve, die der Schnittkurve zwischen Strahlenfläche und Grenzebene entspricht.

Σ, Σ_1 : Strahlenflächen.

Σ', Σ'_1 : Schnittkurven zwischen Σ, Σ_1 und \mathcal{O} .

Σ'', Σ''_1 : Schnittkurven zwischen Σ, Σ_1 und \mathcal{E} .

v_0, v : Normalengeschwindigkeiten.

s : Strahlengeschwindigkeit.

$\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3 < \Phi_4$: extreme Grenzwinkel.

$a > b > c$: Hauptlichtgeschwindigkeiten.

$n_a < n_\beta < n_\gamma$: Hauptbrechungsindizes.

$A, B, \mathcal{A}, \mathcal{I}$: Azimute des Horizontalkreises für Φ_1 bis Φ_4 .

$\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c$: Winkel der X -, Y -, Z -Achse mit der Plattenormalen.

$N_1^*, N_2^*, N_3^*, N_4^*$: charakteristische Nikolazimute für Φ_1 bis Φ_4 bei Einschaltung eines Nikols in den Gang der streifend einfallenden Strahlen.

$\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$: Achsenrichtungen für das Koordinatensystem der Rechnung.

ψ : Polarisationsazimut.

PR : Polarisationsrichtung.

OW : Orientierungswinkel.

PA : Polarisationsazimut.

Erlöschende Wellen.

a, c : komplexe Richtungskosinus der Wellennormalen.

q : komplexe Normalengeschwindigkeit.

b : komplexes Polarisationsazimut.

$\mathcal{E}_1, \mathcal{R}_1$: uniradiale Polarisationsellipsen in der einfallenden und in der reflektierten Wellenebene.

$\mathcal{L}, \mathcal{M}, \mathcal{N}, \mathcal{P}$: Faktoren für die Amplitude in den Grenzbedingungen.

II. Entwicklung der mineralogischen Untersuchungsmethode für eine beliebig orientierte Kristallfläche beim Aragonit.

1. Die Justierung des Apparates mit Hilfe der Grenzwinkel für Luft, Wasser, Kalkspat und Quarz.

A. Genauigkeit der Mikrometerschraube.

Das benutzte Leißsche Refraktometer unterschied sich von der im 10. Bande der »Fortschritte d. Min.« gegebenen Beschreibung nur dadurch, daß der Vertikalkeis nicht in $\frac{1}{2}$, sondern in $\frac{1}{3}$ Grad geteilt war und daß die Trommel der Mikrometerschraube nicht 150, sondern 120 Teile aufwies. Eine Drehung der Trommel um einen Teilstrich bedeutete eine Verschiebung des Nonius um $40''$, so daß eine volle Trommeldrehung eine Noniusverschiebung um $20'$ bewirkte. Um das genau feststellen zu können, wurde die Trommel z. B. 44 mal herumgedreht, so daß bei einer Ganghöhe von $\frac{1}{2}$ mm auf der Skala 7 mm durchlaufen wurden. Der Nonius zeigte eine Verschiebung um $4^{\circ}39' = 279'$. Entspricht nun einer Trommeldrehung eine Noniusverschiebung um den Winkel x , so ist:

$$\operatorname{tg} 4^{\circ}39' = 44 \cdot \operatorname{tg} x.$$

Hieraus folgt:

$$x = 49'58'' \text{ und für einen Trommelstrich } 40''.$$

Diese Prüfung wurde durchgeführt für eine Reihe von Winkeln des Vertikalkeises und für eine Reihe verschiedener Umdrehungszahlen bei der Trommel.

B. Die vier Forderungen für die Justierung.

Über die Justierung des Instrumentes haben sich eine ganze Reihe von Autoren¹⁾ geäußert; grundlegend davon sind noch heute die Ausführungen von S. Czapski²⁾. Über die Methoden zur Justierung gibt das genannte Werk von E. A. Wülfing am bequemsten Auskunft; im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken. Die zu erfüllenden Bedingungen sind:

1. Senkrechtstellen der Planfläche zur vertikalen Umdrehungsachse, Justieren der Halbkugel (Wülfing, Nr. 2).

2. Zusammenfall der Normalen auf der Planfläche im Halbkugelmittelpunkt mit der Vertikalachse, Zentrieren der Halbkugel (Wülfing, Nr. 3).

3. Zusammenfall des Halbkugelmittelpunktes mit der Achse des Vertikalkeises, Höhenjustierung der Halbkugel (Wülfing, Nr. 4).

4. Richtige Einstellung des Nonius, Justieren des Nonius (Wülfing, Nr. 5).

Die Orientierung des Vertikalkeises zum Horizontalkreis sowie das Parallelstellen der optischen Achse des Fernrohrs zur Vertikalkeisachse und die Prüfung der Lage für die Teilung des Vertikalkeises sind nach Czapski in erster Linie Sache des das Instrument herstellenden Mechanikers. Immerhin kann der Beobachter sich heute noch weniger als früher auf den Konstrukteur des Apparates unbedingt verlassen; für den Fall einer erforderlichen Nachprüfung gibt Wülfing die Anleitung hierzu.

1) Vgl. die Literatur darüber in Rosenbusch-Wülfing, Mikrosk. Physiogr. d. petrogr. wicht. Min. Bd. I, 4. Hälfte, S. 653—656. 1921—1924; vgl. ferner die Abh. von C. Leiß im 10. Bande der »Fortschritte«. 2) S. Czapski, Kristallrefraktometer nach Abbe, N. J. Min. Beil.-Bd. 7, 175—200. 1890.

C. Beobachtungsfehler, Justierfehler, Schwankungsdurchschnitt.

Der Apparat war im vorliegenden Falle verhältnismäßig neu; der Forderung 4 war bis auf etwa $\pm 4'$ genügt, wie die mitgeteilten Messungen zeigen. Die Forderungen 2 und 3 waren erfüllt, soweit die Prüfung mit einer Lupe das feststellen konnte. Die Lupe sichert bei der Forderung 3 gegen grobe Fehler; hingegen ist hier für die genaue Erfüllung nach Czapski eine nähere Betrachtung nötig, die später ausführlich erörtert wird. Es wurde zunächst der Grenzwinkel J_T bei totaler Reflexion von Na-Licht an Luft gemessen; der Spiegel des Apparates gestattete allerdings bei dem geringen Werte des Grenzwinkels eine solche Einstellung nicht, so daß ein anderer Spiegel zu Hilfe genommen werden mußte. Die Messung wurde für die Azimute $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ des Horizontalkreises ausgeführt und zwar für jedes einzelne Azimut sechsmal hintereinander; im ganzen wurden also 24 Ablesungen notiert. Was die Fehlerquellen anbetrifft, so existiert zunächst ein Beobachtungsfehler, d. h. ein Fehler, mit dem die sinnliche Wahrnehmung durch das Auge behaftet ist. Beim Ablesen des Winkels am Vertikalkreise liegt z. B. ein Ablesefehler vor; da bis auf $4'$ am Nonius abgelesen werden kann, beträgt der Ablesefehler $\pm 30''$. Das Einstellen des Fadenkreuzmittelpunktes auf die Grenze ist mit dem Einstellungsfehler verbunden. Zur genauen Bestimmung desselben wurde J_T zunächst möglichst gut am Nonius abgelesen; für das Ermitteln der Änderungen von J_T beim Drehen der Halbkugel wurde jedoch lediglich die Mikrometerschraube benutzt. So ist der Einstellungsfehler am besten zu finden, ebenso der weiter unten besprochene Justierfehler und der Schwankungsdurchschnitt. Abgesehen von Dispersionsmessungen hat der Gebrauch der Mikrometerschraube für die Grenzwinkelmessung den Vorteil, daß auch die kleinen Änderungen, welche der Nonius nicht anzeigen würde, berücksichtigt werden. Sind indessen Justierfehler und Einstellungsfehler einmal bekannt, so kann die Grenzwinkelmessung auch allein mit dem Nonius erfolgen; immerhin erleichtert die Mikrometerschraube das wiederholte Ablesen.

Der durchschnittliche Einstellungsfehler¹⁾ ergibt sich jedesmal aus den sechs Einstellungen, die bei einem bestimmten Azimut gemacht werden; er bewegt sich für J_T an Luft zwischen $\pm 23''$ und $\pm 45''$ und beträgt somit im Durchschnitt $\pm 36''$. Nun ist unabhängig von einer genauen Justierung:

$$\text{Gesamtbeobachtungsfehler} = \text{Ablesefehler} + \text{Einstellungsfehler.} \quad (1)$$

Der Beobachtungsfehler war also in diesem Falle im ganzen $\pm 4'6''$. Aus allen 24 Einstellungen folgt der Mittelwert für J_T und der Durchschnittswert der Schwankungen²⁾ der hier $\pm 4'55''$ ausmacht. Es ist:

$$\text{Durchschnittswert der Schwankungen} = \text{Justierfehler} + \text{Einstellungsfehler,} \quad (2)$$

wobei der Justierfehler davon herrührt, daß die Forderungen 1, 2 nicht völlig erfüllt sind, d. h., daß die Halbkugelplanfläche nicht richtig justiert und zentriert ist. Der Justierfehler beträgt nach (2) $4'49''$ und hat auf den Messungswert des Grenzwinkels kaum einen Einfluß. Um ein Beispiel für die Art der Messungen zu geben, sind die für J_T an Luft erhaltenen Werte zusammengestellt in der Tabelle 21.

1) Der durchschnittliche Fehler ist das arithmetische Mittel aus den absoluten Beträgen der einzelnen Fehler, d. h. der Abweichungen der einzelnen Messungen vom Mittelwert der sechs Messungen.

2) Der Durchschnittswert der Schwankungen wird aus den 24 Einstellungen genau so gebildet wie der durchschnittliche Fehler aus sechs Einstellungen.

Tabelle 24.

Beobachtung des Grenzwinkels bei totaler Reflexion von Na -Licht an Luft.

Azimet des Horizontalkreises	0°	90°	180°	270°
Grenzwinkel $34^\circ +$	38' 30"	42' 40"	41' 30"	38' 30"
	39	43	42 40	39
	39 50	43 30	43 30	39 50
	39 30	44	43 30	39 30
	40 30	43 30	44	40 30
	40	43	43 30	37 50
Mittelwert aus je 6 Einstellungen	39' 33"	43' 17"	43' 7"	39' 42"
Einstellungsfehler bei 6 Einstellungen	± 33	± 23	$\pm 41''$	± 45
Mittelwert aus 24 Einstellungen und durchschnittlicher Einstellungsfehler	$34^\circ 41' 17'' \pm 36''$			
Durchschnittswert der Schwankungen für 24 Einstellungen	$\pm 4' 55''$			
Justierfehler = Durchschnittswert der Schwankungen — Einstellungsfehler	$\pm 4' 19''$			
Gesamtbeobachtungsfehler = Ablesefehler + Einstellungsfehler	$\pm 4' 6''$			

D. Messungswerte für Luft, Wasser, Glas, Kalkspat, Quarz.

Ganz ähnlich wurde der Grenzwinkel J_S bei streifendem Einfall von Na -Licht in Luft gemessen; entsprechend wie bei Luft wurde untersucht bei Wasser von $23,0^\circ C$, bei einem Glaszylinder mit dem Brechungsindex $n = 1,6024$ und bei einer zylindrischen Kalkspatplatte senkrecht zur optischen Achse für beide Grenzwinkel. Bei einem Kalkspatzylinder parallel der optischen Achse wurde der äußere Grenzwinkel wieder gemessen wie in den vorigen Fällen. Der kleinste innere Grenzwinkel wurde in den beiden um 180° verschiedenen Azimuten zunächst je dreimal abgelesen, dann wurde der Kristall auf der Halbkugel um etwa 90° gedreht und in den beiden fraglichen Azimuten wieder je dreimal der Grenzwinkel notiert; eine Übersicht der Messungen gibt Tabelle 23.

Die Einstellung des extremalen Grenzwinkels erfolgt hier unter gleichzeitiger Drehung am Horizontalkreis und an der Mikrometerschraube. Ferner wurde untersucht ein Quarzkristall mit einer Fläche parallel der optischen Achse; obgleich kein Zylinder vorlag, waren doch die Grenzwinkel bei streifendem Einfall ganz gut abzulesen. Als Immersionsflüssigkeit diente im allgemeinen α -Monobromnaphthalin, für die Beobachtung der äußeren Grenze bei Kalkspat Methylenjodid; es wurde stets versucht, mit einem Minimum der Immersionsflüssigkeit auszukommen. Die Berechnung der Grenzwinkel J_R erfolgt auf Grund des Brechungsgesetzes nach der Gleichung:

$$\sin J_R = \frac{n}{N}, \quad (3)$$

Tabelle 22.

Beobachtung des Grenzwinkels J_1 bei streifendem Einfall von Na -Licht. Kalkspat parallel der optischen Achse, $\vartheta = 90^\circ$.

Azimut des Horizontalkreises	74°	$74^\circ + 180^\circ = 254^\circ$	453°	$453^\circ + 180^\circ = 333^\circ$
Grenzwinkel $57^\circ +$	$59' 30''$	$57' 40''$	$58' 36''$	$53' 40''$
	60	$56' 20''$	60	$54' 40''$
	$59' 20''$	57	$59' 30''$	$54' 40''$
Mittelwert aus je 3 Einstellungen	$59' 37''$	$56' 50''$	$59' 20''$	$54' 20''$
Einstellungsfehler bei 3 Einstellungen	± 16	± 20	± 33	± 27
Mittelwert aus 42 Einstellungen und durchschnittlicher Einstellungsfehler	$57^\circ 57' 32'' \pm 24''$			
Schwankungsdurchschnitt für 42 Einstellungen	$\pm 4' 57''$			
Gesamtbeobachtungsfehler = Ablesefehler + Einstellungsfehler	$\pm 54''$			

wo N wieder der Brechungsindex der Halbkugel für Na -Licht ist und n den Brechungsindex der fraglichen Substanz bedeutet. Für Luft ist $n = 1$; für Wasser von $23,0^\circ C$ ist nach Wülfing $n = 1,33262$; für Kalkspat sind wieder die Werte von H. Dufet: $\omega = 1,65837$, $\varepsilon = 1,48645$ und für Quarz die Rudbergschen Zahlen: $\omega = 1,54448$, $\varepsilon = 1,55328$ zugrunde gelegt. Die bei Totalreflexion beobachteten Grenzwinkel J_T , die bei streifendem Einfall beobachteten Grenzwinkel J_S , die berechneten Grenzwinkel J_R , sowie die jeweils gefundenen Einstellungsfehler, Justierfehler und Schwankungsdurchschnitte zeigt Tabelle 23, ebenso die Differenzen $J_T - J_S$ und die Messungsfehler $\Delta J_T = J_R - J_T$, $\Delta J_S = J_R - J_S$. Sämtliche Messungen wurden mehrfach wiederholt. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß im Interesse einer möglichst großen Genauigkeit für die Grenzwinkelmessung bei Totalreflexion sowohl bei Luft als bei Wasser auf Grund der Erwägungen von S. 476—486 des I. Teils die Benutzung eines Nikols empfehlenswert ist, um die maximale Deutlichkeit der Grenze zu erzielen. Bei Glas nützt der Nikol kaum etwas; dagegen ist er nach den Betrachtungen von S. 487 des I. Teils für alle doppelbrechenden Stoffe nahezu unumgänglich notwendig, insbesondere bei geringer Doppelbrechung. Bei Totalreflexion ist im allgemeinen eine bessere Einstellung des Grenzwinkels möglich als bei streifendem Eintritt bei geringer Apertur, weil hier das Fadenkreuz stets ganz sichtbar ist.

Die Tabelle 23 gestattet eine ganze Reihe von Schlußfolgerungen. Erstens zeigt sie, daß für Luft und Wasser der Grenzwinkel bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion den gleichen Wert besitzt. Hier ist: $J_T = J_S$, denn $J_T - J_S$ ist für beide Stoffe geringer als der Einstellungsfehler. Dort aber, wo eine Immersionsflüssigkeit benutzt werden mußte, d. h. bei festen Stoffen, sind J_T , J_S vielfach erheblich voneinander verschieden; ihr Unterschied überschreitet meistens den Einstellungsfehler

Tabelle 23.

Grenzwinkel J_T beobachtet bei Totalreflexion, J_S beobachtet bei streifendem Einfall, J_R berechnet.

	J_T	J_S	J_R	$J_T - J_S$	$J_R - J_T$	$J_R - J_S$	Temp. in Grad C
Luft	Grenzwinkel	$34^\circ 44' 17''$	$34^\circ 44' 5''$	$34^\circ 47' 53''$			
	Einstellungsfehler	$\pm 36''$	$\pm 30''$			$+ 6' 50''$	
	Justierfehler	$\pm 1' 19''$	$\pm 1' 46''$		$+ 44''$		$21,3$
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 1' 55''$	$\pm 1' 49''$				
Wasser	Grenzwinkel	$49^\circ 24' 28''$	$49^\circ 24' 49''$	$49^\circ 30' 32''$		$+ 5' 43''$	
	Einstellungsfehler	$\pm 29''$	$\pm 29''$		$- 24''$		$23,0$
	Justierfehler	$\pm 4' 8''$	$\pm 1' 3''$				
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 4' 37''$	$\pm 1' 32''$				
Glas $n = 1,602$	Grenzwinkel	$66^\circ 7' 47''$	$66^\circ 4' 43''$	$66^\circ 7' 56''$		$+ 6' 43''$	
	Einstellungsfehler	$\pm 30''$	$\pm 47''$		$+ 9''$		$20,9$
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 1' 37''$	$\pm 2' 44''$		$+ 6' 34''$		
Kalkspat \perp Achse Innere Grenze	Grenzwinkel	$57^\circ 57' 34''$	$57^\circ 46' 43''$	$58^\circ 4' 38''$		$+ 4' 55''$	
	Einstellungsfehler	$\pm 30''$	$\pm 19''$		$4' 4''$		$22,8$
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 3' 35''$	$\pm 55''$		$+ 10' 54''$		
Äußere Grenze	Grenzwinkel	$74^\circ 9' 3''$	$74^\circ 8' 35''$	$74^\circ 9' 30''$		$53''$	
	Einstellungsfehler	$\pm 52''$	$\pm 49''$		$27''$		$22,8$
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 1' 48''$	$\pm 50''$		$+ 29''$		

Tabelle 23 (Fortsetzung).

	J_T	J_S	J_R	$J_T - J_S$	$J_R - J_T$	$J_R - J_S$	Temp. in Grad C
Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\phi = 90^\circ$							
Innere Grenze	$\begin{cases} \text{Grenzwinkel} \\ \text{Einstellungsfehler} \\ \text{Schwankungsdurchschnitt} \end{cases}$ $\begin{matrix} 58^\circ 0' 5'' \\ \pm 48'' \\ \pm 2' 45'' \end{matrix}$	$\begin{matrix} 57^\circ 57' 32'' \\ \pm 24'' \\ \pm 4' 57'' \end{matrix}$	$58^\circ 4' 38''$	$+ 2' 34''$	$4' 35''$	$4' 6''$	23,4
Äußere Grenze	$\begin{cases} \text{Grenzwinkel} \\ \text{Einstellungsfehler} \\ \text{Schwankungsdurchschnitt} \end{cases}$ $\begin{matrix} 71^\circ 9' 39'' \\ \pm 52'' \\ \pm 4' 34'' \end{matrix}$	$\begin{matrix} 71^\circ 7' 48'' \\ \pm 87'' \\ \pm 2' 24'' \end{matrix}$	$71^\circ 9' 30''$	$+ 4' 54''$	$- 9''$	$4' 45''$	23,4
Quarz parallel zur optischen Achse $\phi = 90^\circ$							
Innere Grenze	$\begin{cases} \text{Grenzwinkel} \\ \text{Einstellungsfehler} \\ \text{Schwankungsdurchschnitt} \end{cases}$ $\begin{matrix} 64^\circ 45' 34'' \\ \pm 40'' \\ \pm 2' 35'' \end{matrix}$	$\begin{matrix} 61^\circ 44' 39'' \\ \pm 4' 4'' \\ \pm 2' 45'' \end{matrix}$	$64^\circ 47' 32''$	$+ 52''$	$+ 2' 4''$	$+ 2' 53''$	24,7
Äußere Grenze	$\begin{cases} \text{Grenzwinkel} \\ \text{Einstellungsfehler} \\ \text{Schwankungsdurchschnitt} \end{cases}$ $\begin{matrix} 62^\circ 33' 5'' \\ \pm 39'' \\ \pm 4' 68'' \end{matrix}$	$\begin{matrix} 62^\circ 21' 30'' \\ \pm 4' 9'' \\ \pm 2' 26'' \end{matrix}$	$62^\circ 25' 42''$	$+ 4' 85''$	$+ 2' 37''$	$+ 4' 42''$	24,7

beträchtlich. Diese Tatsache beobachtete schon J. Danker¹⁾, auf ihre Begründung ging er nicht näher ein; sie veranlaßte ihn jedoch, nur die Methode der Totalreflexion zu verwenden und auf die Methode des streifenden Einfalls zu verzichten. J. Norrenberg²⁾ konnte den von Danker angezeigten Unterschied zwischen J_T , J_S nicht wahrnehmen; das ist auch leicht erklärlich, denn er beobachtete mit dem Kohlrauschschen Totalreflektometer und hatte keine Immersionsflüssigkeit zwischen zwei festen Stoffen. Die Ursache für diese Differenz zwischen J_T , J_S liegt in den Herschel-Kettlerschen Streifen³⁾. Die ersten feinen, dunklen Streifen nahe dem Grenzwinkel vor dem Intensitätssprung des reflektierten Lichtes machen sich für die Ablesung von J_T kaum ungünstig bemerkbar; die ersten feinen, an der gleichen Stelle des Gesichtsfeldes gelegenen hellen Streifen im durchgehenden Licht rücken jedoch leicht so dicht zusammen, daß sie für die Wahrnehmung verschwinden und somit das dunkle Gebiet vergrößert und der Grenzwinkel verringert werden. Danker hat also das richtige Gefühl gehabt, wenn er die Methode der Totalreflexion vorzog; sie liefert den Grenzwinkel genauer als die Verwendung des streifenden Einfalls. S. Czapski⁴⁾ hat auch das reflektierte Licht für die Grenzwinkelmessung am geeignetsten gehalten; er spricht davon, daß bei streifendem Einfall relativ leicht Irrtümer vorkommen können und daß das reflektierte Licht als Kontrolle jedenfalls nie entbehrt werden kann. Diese Erkenntnis ist später zum Teil vergessen worden; so spricht E. A. Wülfing⁵⁾ davon, daß nach Möglichkeit der streifende Einfall anzuwenden und der Grenzwinkel in beiden Fällen der gleiche sei; dieselbe Behauptung findet sich bei F. Pockels⁶⁾. Es ist nun mineralogisch von großem Interesse, daß gerade das reflektierte Licht die bessere Grenzwinkelbestimmung erlaubt. Denn dadurch wird die Zylinderform für den Kristall überflüssig, sodaß eine einzige Kristallfläche genügt; ferner wird damit die Methode auch auf undurchsichtige Stoffe anwendbar, die nach dem Prismenverfahren überhaupt nicht untersucht werden können. Die schon von Wollaston und Kohlrausch erkannten Vorzüge des reflektierten Lichtes bleiben also zu Recht bestehen. — Es könnte vielleicht vermutet werden, daß die Einstellung auf die recht leicht bemerkbare Grenze im durchgehenden Licht genauer auszuführen sei als für die recht feine Grenze des reflektierten Lichtes. Aber das ist nicht der Fall; Tabelle 23 lehrt, daß der Einstellungsfehler für J_T jedenfalls nicht größer ist als für J_S .

Aus Tabelle 23 geht zweitens hervor, daß der durch mangelhafte Erfüllung der Forderungen 1, 2 hervorgerufene Justierfehler etwa $\pm 1'49''$ beträgt; das zeigen die Messungen für Luft und Wasser, ebenso die später mitgeteilten Werte für Monobromnaphthalin. Für feste Stoffe rührt der Schwankungsdurchschnitt nicht nur von dem Justierfehler und dem Einstellungsfehler her, sondern er kann auch durch eine keilförmige Gestalt der Immersionsschicht mit hervorgerufen werden. Deshalb ist für feste Stoffe der Justierfehler nicht zu ermitteln; der Schwankungsdurchschnitt wird hier zum Teil erheblich größer als für Luft und Wasser und erreicht in Tabelle 23 den Betrag $\pm 3'35''$

1) J. Danker, a. a. O. 257. 2) J. Norrenberg, a. a. O. 351.

3) E. Gehrcke, Handbuch d. phys. Optik, Bd. I, 118—120, 415—419. Siehe besonders Fig. 190, 1927. 4) S. Czapski, a. a. O. 485.

5) Rosenbusch-Wülfing, a. a. O. 658. 6) F. Pockels, a. a. O. 408.

E. Das Korrektionsglied ΔJ_T .

Die Tabelle 23 zeigt drittens, daß das Korrektionsglied, d. h. die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Grenzwinkelwert, $\Delta J_T = J_R - J_T$, von der Größe des Grenzwinkels abhängt. Das Korrektionsglied ist von dem erwähnten Justierfehler nahezu unabhängig; es ist vielmehr wesentlich bedingt durch eine mangelhafte Erfüllung der Forderungen 3, 4. Die Forderungen 1, 2 dienen der Annehmlichkeit beim Messen; die Forderungen 3, 4 dienen der Verbesserung des Messungswertes. Es ist an und für sich wohl wünschenswert, bei den beiden letzten Forderungen getrennt untersuchen zu können, ob und inwieweit sie erfüllt sind. Dazu wäre eine beim Leißchen Instrument leider nicht vorhandene Durchteilung des Vertikalkreises erforderlich, die auch E. A. Wülfing¹⁾ stets anzubringen empfiehlt; dann kann durch Einstellung auf die Grenze von rechts und von links, d. h. bei umgekehrtem Strahlengang, sofort dem Nonius die richtige Lage gegeben werden. Es erhebt sich nun die Frage, ob mit Hilfe von Tabelle 23 trotzdem Höheneinstellung der Halbkugel und Noniuseinstellung vorgenommen werden können. Im Prinzip ist das möglich und zwar schon mit den für Luft und Wasser erhaltenen Zahlen. Der Einfluß einer unrichtigen Höheneinstellung der Halbkugel für die Bestimmung des Brechungsindex ist nämlich von S. Czapski²⁾ untersucht. Liegt der Halbkugelmittelpunkt um den Betrag e zu tief, ist r der Halbkugelradius, ist J_T der beobachtete und J_R der wahre Grenzwinkel, ist $n' = N \sin J_T$ der dem beobachteten Grenzwinkel entsprechende Brechungsindex und $n = N \sin J_R$ der wahre Brechungsindex, so gilt:

$$n = n' \left\{ 1 + \frac{e}{r} \cdot \frac{N-1}{N} \cos J_T \right\}. \quad (4)$$

Ist: $\Delta n = n - n'$ das Korrektionsglied für den Brechungsindex, so folgt für die Exzentrizität: $\varepsilon = \frac{e}{r}$ der Halbkugel aus (4):

$$\varepsilon = \frac{e}{r} = \frac{\Delta n}{(N-1) \sin J_T \cos J_T} \quad (5)$$

und:

$$\Delta n = \varepsilon (N-1) \sin J_T \cdot \cos J_T. \quad (6)$$

Da Δn für Luft und Wasser bekannt ist, kann ε doppelt ermittelt werden³⁾. Sind beide Werte gleich, so ist die Noniusstellung richtig und ε gibt die Korrektion zur Erfüllung der Forderung 3 an. Sind beide Werte nicht gleich, so ist zu probieren, für welche Verschiebung des Noniusnullpunktes eine Übereinstimmung der ε -Werte zu erreichen ist; damit sind theoretisch die Korrekturen für die Forderungen 3, 4 zu finden. — Es sei noch bemerkt, daß Δn nach (6) vom Grenzwinkel J für Luft bis $J = 45^\circ$ ansteigt und dann fällt, um bei $J = 90^\circ$ auf Null herunterzusinken; ähnlich muß ΔJ für $J = 45^\circ$ ein Maximum besitzen und für $J = 90^\circ$ verschwinden.

1) Rosenbusch-Wülfing, a. a. O., 655. 2) S. Czapski, a. a. O., 498—200.

3) Aus (6) folgt, daß die Kurve für Δn als Funktion von J_T bei einer Änderung der Farbe parallel mit sich selbst verschoben wird, da nur der Faktor $N-1$ sich auf der rechten Seite der Gleichung ändert. Zur Feststellung des Betrages der Parallelverschiebung muß der Wert N^* für den Brechungsindex der Halbkugel bei der neuen Spektrallinie nach den Mitteilungen der Firma Zeiß (vgl. S. 454 des I. Teils) angenommen oder an einem Prisma aus gleichem Material spektrometrisch bestimmt werden. Die Berechnung des Grenzwinkels J_R^* und die Beobachtung des Grenzwinkels J_T^* für Luft liefern dann ein Δn , das den Wert der Parallelverschiebung darstellt.

In unserem Falle führt nun die Berechnung von ε für Luft, Wasser und die anderen untersuchten Stoffe zu ganz verschiedenen Werten. Es ergab sich:

Für Luft: $\varepsilon = 0,00\ 788$

» Wasser: $\varepsilon = 0,00\ 543$

» Kalkspat, J_1 , Platte senkrecht zur optischen Achse: $\varepsilon = 0,00\ 340$

» » J_2 , » » » » » » $\varepsilon = 0,00\ 030$

» Quarz, J_2 : $\varepsilon = 0,00\ 188$.

Weil ε stets positiv ist, liegt der Halbkugelmittelpunkt also jedenfalls zu tief. Da der Halbkugelradius $r = 20$ mm ist, so würde aus dem ε -Wert für Luft $e = 0,4576$ mm und aus dem ε -Wert für Wasser $e = 0,4086$ mm sich ergeben. Auffallend ist, daß $\angle J$ für Wasser geringer ist als für Luft; es müßte der Theorie nach

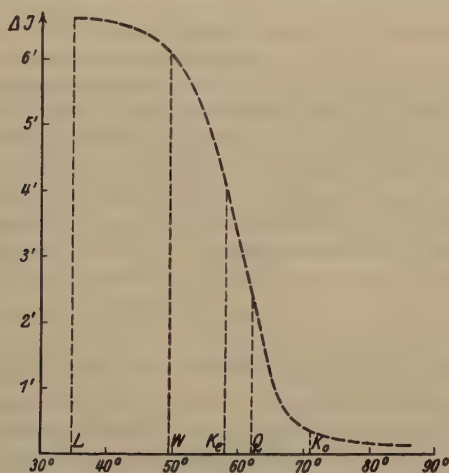


Fig. 17. Korrektur $\angle J = J_R - J_T$ als Funktion von J empirisch ermittelt durch Luft, Wasser, Kalkspat und Quarz.

größer sein. Das ist vielleicht noch durch den unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu erklären, nicht aber das schnelle Absinken von ε bei steigendem J . Eine größere Konstanz von ε folgt bei der Annahme, daß der Nonius J um $4'$ oder $2'$ zu klein anzeigt. Da eine völlige Konstanz jedoch auch so nicht zu erzielen ist, die Tabellenwerte durch wiederholte Messungen gestützt sind und vielleicht auch andere Einflüsse auf J nicht ausgeschlossen sind, so wurde die Korrektur von J , n nicht durch einen bestimmten ε -Wert und durch eine bestimmte Noniusverschiebung, sondern durch eine in Fig. 17 dargestellte Kurve für $\angle J$ vorgenommen. Die Kurve wurde aus den Werten für Luft, Wasser, Kalkspat senkrecht zur optischen Achse und J_2 beim Quarz empirisch hergeleitet!).

4) Es erscheint empfehlenswert, dem Refraktometer ein Prisma aus dem Material der Glashalbkugel beizufügen, damit N stets spektrometrisch nachgeprüft werden kann. Als Probekörper ist dem üblichen Glaszylinder ein Glasprisma vorzuziehen, ebenso einem Kalkspatzylinder ein Kalkspatprisma mit der Kante parallel der optischen Achse, damit die Brechungsindizes jederzeit spektrometrisch festzustellen sind.

Da für den Leißschen Apparat die Korrekturen für die Forderungen 3, 4 gleichzeitig erfolgen müssen, so scheint wegen der dadurch entstehenden Schwierigkeit hier die empirisch gefundene Kurve besonders zweckmäßig zu sein. Auf keinen Fall ist es möglich, der Forderung 3 allein mit der Lupe gerecht zu werden; schon eine Verschiebung des Kugelmittelpunktes um nur 0,4 mm macht sich in der 3. Dezimale von n bemerkbar; diese Tatsache gilt für sämtliche Refraktometerkonstruktionen mit der Abbeschen Halbkugel. Es ist auch nicht möglich, wie es vielfach gehandelt wird, den Brechungsindex N der Halbkugel durch Messungen an dem Apparat exakt zu ermitteln; der Wert für N ist vielmehr die Grundlage für alle solche Messungen. Ferner ist auch ohne vorherige Diskussion von ϵ eine Korrektur des Noniusnullpunktes unabhängig von J nicht möglich. In der Darstellung von Leiß über die Justierung ist der starke Einfluß von ϵ auf die Messung von J z. B. nicht erwähnt worden.

Für die Konstruktion der ΔJ -Kurve sind die Zahlen für Glas nicht verwendet; ΔJ ist dort etwas zu klein, was aber hier ebenso wie bei dem Grenzwinkel J_2 der Kalkspatplatte parallel zur optischen Achse durch den Beobachtungsfehler erklärt werden kann. Nur für den Grenzwinkel J_1 dieser Platte ist ΔJ selbst bei Berücksichtigung des Beobachtungsfehlers auffallend klein; alle anderen Zahlen stimmen gut zusammen. Die ΔJ -Kurve muß nach (6) hinter J_2 für Kalkspat weiter absinken, in diesem Sinne ist dort die Extrapolation durchgeführt. — Daß J_S für die Bestimmung von n recht ungeeignet ist, zeigt sich in der Tabelle 23 insofern, als die ΔJ_S -Werte keine so gleichmäßig abfallende Kurve ergeben wie die ΔJ_T -Werte. Das rührt sicher daher, daß die Herschel-Kettlerschen Streifen die Messung von J_S recht ungleich beeinflussen.

F. Einfluß des Beobachtungsfehlers auf den Brechungsindex.

Durch die Berücksichtigung von ΔJ mit Hilfe der Fig. 47 wird den Forderungen 3 und 4 Rechnung getragen; der Endwert für n besitzt damit keinen Messungsfehler mehr. Er bleibt nur noch behaftet mit dem Beobachtungsfehler dn , der aus dem Gesamtbeobachtungsfehler dJ für J sich ergibt. Der Beobachtungsfehler für J beträgt etwa $\pm 1'$. Aus (3) folgt:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dJ} &= N \cdot \cos J \\ dn &= N \cdot \cos J \cdot dJ.\end{aligned}\tag{7}$$

Für $dJ = \pm 1'$ ergibt sich die folgende Tabelle für die Abhängigkeit des Beobachtungsfehlers dn vom Brechungsindex und vom Grenzwinkel:

n	J	dn
1,0	34° 47' 53"	$\pm 0,000\ 4173$
1,3	47 53 44	$\pm 0,000\ 3408$
1,4	53 2	$\pm 0,000\ 3056$
1,5	58 52 32	$\pm 0,000\ 2626$
1,6	65 56	$\pm 0,000\ 2072$
1,7	75 57	$\pm 0,000\ 1234$
1,74	83 43	$\pm 0,000\ 060.$

Somit liegt der Beobachtungsfehler für n bei Kristallen etwa zwischen $\pm 0,6$ und ± 3 Einheiten in der 4. Dezimale.

G. Bestimmung der Brechungsindizes für Monobromnaphtalin und Methylenjodid.

Zur Prüfung der vorstehenden Überlegungen über die Justierung wurden die Brechungsindizes für α -Monobromnaphtalin und Methylenjodid ermittelt. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer, das $\frac{1}{10}^\circ$ Teilung hatte, vor und nach den Messungen festgestellt. Für beide untersuchte Substanzen zeigt sich wegen des Temperaturanstieges während der Messungen ein höherer Einstellungsfehler wie bei Luft und Wasser. Es wurde ein kleiner Tropfen der Flüssigkeit auf die Halbkugel gebracht und mit einer Glasplatte bedeckt, um die Grenze auch bei streifenförmigem Eintritt gut beobachten zu können. — Bei Totalreflexion ist die Deutlichkeit

Tabelle 24.

Grenzwinkel J_T und J_S . n mit Beobachtungsfehler.

		J_T	J_S	$\angle J$	n	Temperat.
Mono- brom- naphta- lin	Grenzwinkel	$71^\circ 44' 41''$				
	Einstellungsfehler	$\pm 40''$			$1,6587_2$	
	Justierfehler	$\pm 2' 4''$		$24''$	$\pm 0,00022$	$23,4^\circ$
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 2' 44''$				
	Grenzwinkel		$71^\circ 3' 42''$			
	Einstellungsfehler		$\pm 39''$		$1,6574_8$	
	Justierfehler		$\pm 4' 24''$	$24''$	$\pm 0,00023$	$26,2^\circ$
	Schwankungsdurchschnitt		$\pm 2' 0''$			
Methy- len- jodid	Grenzwinkel	$82^\circ 42' 50''$				
	Einstellungsfehler	$\pm 2' 6''$			$1,7384_4$	
	Justierfehler	$\pm 42''$		$8''$	$\pm 0,00045$	$22,4^\circ$
	Schwankungsdurchschnitt	$\pm 2' 48''$				
	Grenzwinkel		$82^\circ 39' 20''$			
	Einstellungsfehler		$\pm 2' 2''$		$1,7379_1$	
	Justierfehler		$\pm 39''$	$8''$	$\pm 0,00045$	$22,5^\circ$
	Schwankungsdurchschnitt		$\pm 2' 44''$			

der Grenze während der Nikoldrehung wieder kaum veränderlich, weil der große Unterschied zwischen i^* und J und der relativ schwache Abfall der A^2 -Kurve vor J hier noch mehr hervortreten als bei Glas. Es ist sehr schön zu sehen, daß $J_T = J_S$ ist; eine geringe Spiegeldrehung genügt, um vom reflektierten Licht zum durchgehenden zu gelangen. Tabelle 24 zeigt die Grenzwinkel, die $\angle J$ -Werte nach Fig. 17 und die n -Größen mit dem Beobachtungsfehler, der sich aus der Tabelle für dn unter Berücksichtigung des Einstellungsfehlers ergibt. In Tabelle 25 sind die erhaltenen Zahlen mit denen anderer Beobachter zusammengestellt. Die Abweichungen erklären sich durch Unterschiede in der Reinheit der Stoffe.

Tabelle 25.

Brechungsindizes von Methylenjodid und Monobromnaphthalin.

Beobachter	Brechungsindex von Methylenjodid	Temp.	Beobachter	Brechungsindex von Monobromnaphthalin	Temp.
Perkin	1,73926	22,3°	Gladstone	1,66118	24,8°
Gladstone	1,7478	22,3°	Brühl	1,65634	24,8°
Gladstone	1,7385	22,3°	Walter	1,65605	24,8°
Gladstone	1,7373	22,3°	Zecchini	1,65563	24,8°
Gladstone	1,7399	22,3°	Simon	1,65574	24,8°
Leiß	1,74043	22,3°	Leiß	1,65585	24,8°
Brauns	1,73632	22,3°	Schwietering	1,65840 ± 0,00022	24,8°
Zecchini	1,7391	22,3°			
Schwietering	1,7380 ₃ ± 0,00006	22,3°			

2. Die Bedeutung des Produktes $N \sin J$ bei Kristallen.

Die Bedeutung des Produktes $N \sin J$ bei Kristallen ist bekannt. Ist:

$$N \sin J = \frac{1}{r}, \quad (8)$$

so stellt r den Radius der Fußpunktskurve dar, die der Schnittkurve der Strahlenfläche mit der Grenzebene¹⁾ entspricht. Dieser Satz ist jedoch nicht ganz einfach zu verstehen, so daß in seiner Anwendung leicht ein Irrtum unterlaufen kann. Anschaulich wird er schön klargemacht durch eine Zeichnung von C. Viola²⁾. Weil der Wortlaut dazu aber nicht einwandfrei ist, sei die Zeichnung hier mit der zugehörigen Erklärung kurz wiedergegeben; dieses ist besonders deshalb erforderlich, weil ein wichtiges Gesetz über den auszuschcheidenden vierten extremalen Grenzwinkel (vgl. S. 103) unmittelbar damit zusammenhängt.

Die um einen Punkt O der Grenzebene zwischen Kristall und Außenmedium gezeichneten Strahlenflächen des Außenmediums und des Kristalls seien Σ und Σ_1 ; ihre Schnittkurven mit der Grenzebene \mathcal{G} seien Σ' , Σ'_1 und die mit der Einfallsebene \mathcal{E} seien Σ'' , Σ''_1 . Σ_1 liefert beim Schnitt mit \mathcal{E} und mit \mathcal{G} je zwei Kurven, es ist aber der Einfachheit halber in Fig. 18 nur eine davon gezeichnet. \mathcal{E} und \mathcal{G} zeigen also einen Teil des Aufrisses und des Grundrisses; \mathcal{G} besitze in \mathcal{E} die Projektion \mathcal{G}'' und die Projektion von \mathcal{E} auf \mathcal{G} heiße \mathcal{E}' . Zur Deutung von $N \sin J$ ist es eben nötig, die Projektionen des Brechungsvorganges gleichzeitig in \mathcal{E} und in \mathcal{G} zu betrachten.

1) Ch. Sorét, C. r. **106**, 476, 479. 1888. Vgl. F. Pockels, a. a. O. **106**, 429—433.

2) C. Viola, Z. Krist. **36**, 245—251. 1902.

Für einen beliebigen im Außenmedium einfallenden Strahl mit dem Einfallswinkel i kann nun nach der Huygensschen Konstruktion¹⁾ leicht der gebrochene Strahl OS gefunden werden, der der einen gezeichneten Schnittkurve Σ_1' entspricht. Der Schnittpunkt des einfallenden Strahles mit Σ'' heiße A ; die Tangentialebene in A an Σ schneidet dann \mathcal{G} in einer Geraden und \mathcal{G}'' in einem Punkte, der B genannt werden möge. Die durch B senkrecht zu \mathcal{G}'' an Σ_1 gezogene Tangentialebene \mathcal{B} mit der Projektion \mathcal{B}'' liefere den Berührungspunkt S , dessen Projektion auf \mathcal{G} mit S'' bezeichnet werde. Jetzt ist OS' der gebrochene Strahl. —

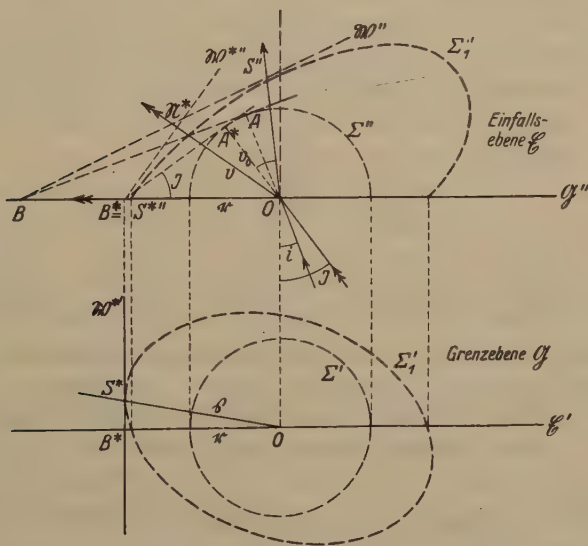


Fig. 48. Schnitt der einen Schale Σ_1 der Strahlenfläche eines Kristalls mit Einfallsebene und Grenzenebene. Konstruktion des gebrochenen Strahles für die Einfallswinkel i und J . Für J ist: $B^* = S^{**}$

Wird der Einfallswinkel i gleich dem Grenzwinkel J , so muß der gebrochene Strahl OS^* in \mathcal{G} liegen und seine Projektion OS^{**} muß daher mit \mathcal{G}'' zusammenfallen; demnach muß auch der bei gleichem Konstruktionsverfahren auftretende Punkt B^* mit S^{**} zusammenfallen. Die Wellenebene sei nun \mathcal{W}^* , ihre Projektionen seien \mathcal{W}^* , \mathcal{W}^{**} , die Normalengeschwindigkeit ON^* sei gleich v , der Brechungsindex $1/v$ sei gleich n , die Strahlengeschwindigkeit sei β . Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Außenmedium heiße v_0 , so daß $1/v_0 = N$ der Brechungsindex ist. Ferner ist: $OB^* = r$. Dann lehrt die Figur:

1) Vgl. Th. Liebisch, Grundr. d. phys. Krist. 237. 1891.

$$\sin J = \frac{v_0}{r} = \frac{1}{N \cdot r}$$

oder:

$$\frac{1}{r} = N \sin J,$$

d. h. $N \sin J$ ist der reziproke Wert des Vektors der Fußpunktskurve, die zur Schnittkurve der Strahlenfläche mit der Grenzebene gehört. — $r = OB^*$ ist aber nicht die Normalengeschwindigkeit für die Richtung OB^* , wie Viola irrtümlich angibt¹⁾; ebenso ist $1/r$ nicht der Brechungsindex für die Richtung OB^* , was nicht immer von allen Autoren berücksichtigt zu sein scheint. Ist jedoch die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene, etwa der Hauptschnitt der Kalkspatpaltungsfläche, so fallen nach Fig. 18 die Punkte B^* und S^* zusammen, es wird $r = \xi$ und:

$$\frac{1}{r} = N \sin J = \frac{1}{\xi},$$

oder $N \sin J$ ist der reziproke Wert der Strahlengeschwindigkeit, wie Th. Liebisch also nach Wülfings Angabe²⁾ in der Tat richtig hervorgehoben hat. Dieser Wert $\frac{1}{\xi}$ ist aber kein Brechungsindex.

Für eine beliebige Grenzebene \mathcal{G} treten nun im allgemeinen bei optisch zweiachsigen Kristallen vier extremale Grenzwinkel auf: $\mathcal{O}_1 < \mathcal{O}_2 < \mathcal{O}_3 < \mathcal{O}_4$. Sind $a > b > c$ die drei Hauptlichtgeschwindigkeiten des Kristalls und $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$ die drei Hauptbrechungsindizes, so ist:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{a} = n_\alpha, \quad \frac{1}{r_4} = \frac{1}{c} = n_\gamma.$$

Der größte und der kleinste extremale Grenzwinkel \mathcal{O} liefern also durch $N \sin \mathcal{O}$ den größten und den kleinsten Hauptbrechungsindex. Der mittlere Hauptbrechungsindex wird ähnlich gefunden; es ist zunächst aber zweifelhaft, ob er durch \mathcal{O}_2 oder durch \mathcal{O}_3 geliefert wird. Diese Zweideutigkeit rührt daher, daß durch einen einzigen Schnitt durch die Strahlenfläche die letztere selbst nicht eindeutig festgelegt ist, daß vielmehr zu einem solchen Schnitt zwei verschiedene Strahlenflächen konstruierbar sind, die sich durch die beiden Werte für den mittleren Hauptbrechungsindex unterscheiden.

1) C. Viola, Z. Krist. **36**, 247, Zeile 3—4, 7—9. 1902.

2) Rosenbusch-Wülfing, a. a. O. 660.

Für die drei extremalen Grenzwinkel, die den Hauptbrechungsindizes entsprechen, fallen nun in Fig. 18 die drei Punkte B^* , S^* , \mathfrak{N}^* zusammen; die Vektoren r , \mathfrak{s} , v werden damit gleich, so daß: $1/r = 1/\mathfrak{s} = 1/v = n$. Für den vierten extremalen Grenzwinkel fallen B^* und S^* auch zusammen, während \mathfrak{N}^* eine davon verschiedene Lage behält. Das entspricht dem von Wülfing betrachteten Falle, daß die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene ist. Die durch die Vektoren v und \mathfrak{s} gebildete Ebene fällt mit \mathfrak{E} zusammen. Da die Polarisations-ebene senkrecht zu der durch Strahl und Normale definierten Ebene liegt, so befindet sich die Polarisations-ebene des im Kristall streifend gebrochenen Strahles sowohl für den vierten extremalen Grenzwinkel als auch immer dann, wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene ist, senkrecht zur Einfallsebene¹⁾.

Dieses Gesetz ist wichtig für die Unterscheidung von \mathcal{O}_2 , \mathcal{O}_3 ; es gestattet das Herausfinden des fraglichen extremalen Grenzwinkels bei der Methode des streifenden Einfalls, wenn ein Nikol in den Gang der in den Kristall eintretenden Strahlen eingeschaltet wird. Ist die Polarisations-ebene \mathfrak{N} des Nikols parallel \mathfrak{E} , so muß die Grenze für den auszuscheidenden vierten extremalen Grenzwinkel verschwinden. Dieses Verfahren versagt nur, wenn \mathfrak{E} der Ebene der optischen Achsen nahezu parallel ist, weil dann auch für den zu n_β gehörigen extremalen Grenzwinkel der im Kristall streifend verlaufende Strahl nahezu senkrecht zu \mathfrak{E} polarisiert ist; in einem solchen Falle kann die Entscheidung durch die Messung des Winkels der optischen Achsen ermöglicht werden.

3. Extremale Grenzwinkel und charakteristische Nikolazimute für eine beliebig orientierte Fläche beim Aragonit.

A. Extremale Grenzwinkel.

Bei einem Aragonitzylinder mit beliebig orientierter Grenz-ebene wurden die extremalen Grenzwinkel in der auf S. 94 (vgl. Tabelle 22) für Kalkspat beschriebenen Art gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengestellt, $\angle J$ ist nach Fig. 17 eingetragen.

Der Unterschied zwischen J_S , J_T ist hier verhältnismäßig gering; für die Bestimmung von n ist wieder nur J_T benutzt. Der Beobachtungsfehler dn ist unter Berücksichtigung des ermittelten Einstellungsfehlers und des konstanten Ablesefehlers bei n hinzugefügt. Der mittlere Brechungsindex wird in diesem Falle durch \mathcal{O}_3 geliefert. In Tabelle 27 sind die gefundenen Werte mit denen anderer Beobachter verglichen, mit denen sie gut zusammenstimmen.

1) C. Viola, Z. Krist. **36**, 245—254. 1902. Bl. Soc. Min. **25**, 88—89, 147—154. 1902.

Tabelle 26.

Extremale Grenzwinkel Φ_T beobachtet bei Totalreflexion, Φ_S beobachtet bei streifendem Einfall. Für n ist der Beobachtungsfehler angegeben.

		Φ_T	Φ_S	$\Phi_T - \Phi_S$	$\Delta\Phi$	n	Temp.
Aragoit	Grenzwinkel	74° 7' 56"	74° 6' 43"	4' 13"	44"	1,68 55 ₄	21,4°C
	Einstellungsfehler	± 29"	± 56"			± 0,00 012	
	Schwankungsdurchschnitt	± 1' 21"	± 1' 43"				
Äußere Grenze	Grenzwinkel	73° 34' 31"	73° 35' 42"	— 1' 11"	45"	1,68 08 ₁	
	Einstellungsfehler	± 1' 45"	± 28"			± 0,00 028	
	Schwankungsdurchschnitt	± 2' 32"	± 41"				
Innere Grenze	Grenzwinkel	65° 43' 44"	65° 42' 52"	49"	4' 6"		
	Einstellungsfehler	± 6"	± 47"				
	Schwankungsdurchschnitt	± 49"	± 1' 30"				
	Grenzwinkel	60° 46' 27"	60° 45' 45"	39"	3' 6"	1,52 99 ₀	
	Einstellungsfehler	± 29"	± 50"			± 0,00 036	
	Schwankungsdurchschnitt	± 2' 23"	± 3' 44"				

Tabelle 27.

Hauptbrechungsindizes des Aragonits.

Beobachter	n_α	n_β	n_γ	Temp.	Untersuchungsmethode
Rudberg	1,53 043	1,68 157	1,68 589	17,8°	Prismenverfahren
Glazebrook	1,51 013	1,68 125	1,68 580		Prismenverfahren
Glazebrook	1,51 013	1,68 115	1,68 560		Prismenverfahren
Feußner	1,52 977				Totalreflexion
Danker	1,53 046	1,68 145			Totalreflexion
Schwietering	1,52 99 ₀	1,68 08 ₁	1,68 55 ₄		
	± 0,00 026	± 0,00 028	± 0,00 012	21,4°	Totalreflexion
Pulfrich	1,5300	1,6816	1,6860		Totalreflexion
Mülheims	1,52 998	1,68 098	1,68 541		Totalreflexion
Offret	1,53 000	1,68 116	1,68 570	18°	Prismenverfahren

B. Azimute des Horizontalkreises.

Die Bestimmung der Azimute des Horizontalkreises, für welche die extremalen Grenzwinkel auftreten, ist sehr viel schwieriger als die Ermittlung jener Grenzwinkel selbst. Es ist unmöglich, die Azimute dadurch zu finden, daß auf die extremalen Grenzwinkel selbst eingestellt wird; der so erhaltene Beobachtungsfehler würde mehrere Grade umfassen. Die zu A gehörige Richtung auf dem Horizontalkreise für Φ_1 z. B. läßt sich aber recht genau dadurch festlegen, daß der Grenzwinkel nach Einstellung des Fadenkreuzschnittpunktes auf die extremale Grenze mit Hilfe der Mikrometerschraube ein wenig vergrößert und dann durch Drehung des Horizontalkreises nach rechts¹⁾ und nach links die Grenze wieder in den Fadenkreuzmittelpunkt gerückt wird; der Mittelwert der abgelesenen Azimute ergibt A. Es wurde beobachtet:

Azimut.

nach Rechtsdrehung	nach Linksdrehung	Mittelwert A
443°	99,5°	407,25°
443,5	404	407,25
443	402	407,50
444,5	403	407,25
440	404	407

Durchschnitt der Mittelwerte: $407,25^\circ \pm 0,4^\circ$.

Die Bestimmung von A war also mit einem Beobachtungsfehler von $\pm 0,4^\circ$ möglich.

Wurde dieses Verfahren der Reihe nach auch auf Φ_2 , Φ_3 , Φ_4 angewendet und nachher nochmals in der umgekehrten Reihenfolge wiederholt, so zeigten sich jedoch für die einzelnen Azimute zunächst erhebliche Abweichungen. Sie verschwanden erst, nachdem die Menge der Immersionsflüssigkeit (Methylenjodid) noch weiter als schon bisher bei der Grenzwinkelmessung vermindert war; für den Aragonitzylinder von etwa 7 mm Durchmesser wurde zuletzt nur ein Tropfen Methylenjodid benutzt, der etwa den vierten Teil eines Stecknadelkopfes ausmachte. Um ein zu schnelles Verdunsten des Methylenjodids zu verhindern, wurde der Kristall mit einem kleinen Glaszylinder bedeckt. — Sodann wurden die Azimute A', B', A'', I' nach dem gleichen Verfahren noch einmal für die inversen Richtungen festgestellt. Für A, A' und B, B' ergab sich nur ein Unterschied von $\frac{1}{2}^\circ$ und $\frac{3}{4}^\circ$; für A'', A'' und I, I' aber ein solcher von $8\frac{1}{4}^\circ$ und $3\frac{1}{4}^\circ$. Diese erheblichen Unterschiede konnten auch

1) Drehung nach rechts bedeutet für den Beobachter eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers.

durch mehrfach wiederholte Messungen nicht vermindert werden. Sie beruhen offenbar darauf, daß die äußere Schnittellipse hier nahezu ein Kreis war. Für A und B wurde als Endwert das Mittel zwischen den Zahlen für die direkte und die inverse Richtung genommen, weil der Unterschied nur recht gering war. Für Δ und Γ wurden dagegen beide Endwerte bei der Berechnung der Azimutdifferenzen aus einem noch näher zu erörternden Grunde in Rücksicht gezogen. Der dann noch verbleibende Beobachtungsfehler für das Azimut war im Durchschnitt $\pm 0,3^\circ$. — Bei der recht geringen Menge der Immersionsflüssigkeit war die Grenze vielfach sehr schwach ausgeprägt; ihre Beobachtung wurde oft erst möglich bei Benutzung des Nikols und der Blende, die beim Zusammenziehen die mittlere Helligkeit herabdrückte und somit die Deutlichkeit der Grenze erhöhte.

Die Tabelle 28 gibt eine Übersicht für die Messung der Azimute.

Tabelle 28.

Azimute des Horizontalkreises.

Die Ablesungen rechts und links sind für jedes Mittel fünfmal ausgeführt.

Azimut		Direkte Richtung		Inverse Richtung		Differenz für beide Richtungen
		Ablesung rechts	Ablesung links	Ablesung rechts	Ablesung links	
A für Φ_1	Mittel	297°	276½°	445°	99½°	½°
		286¾° ~ 406¾°		407½°		
	Endwert	407°				
B für Φ_2	Mittel	26°	7½°	204°	494°	¾°
		46¾° ~ 496¾°		497½°		
	Endwert	497½°				
C für Φ_3	Mittel	53°	4½°	247½°	482½°	8½°
		27¼° ~ 207¼°		499°		
D für Φ_4	Mittel	323½°	267°	454°	70°	3¼°
		295¼° ~ 445¼°		442°		

Die Ermittlung der Azimutdifferenzen geschieht auf folgende Weise:

Δ	207,25°	499°
A	407	407
ΔA	400,25°	92°

Jede Azimutdifferenz kann durch einen spitzen und durch einen stumpfen Winkel angegeben werden. Bei der Bevorzugung des spitzen Winkels ist:

$$\angle A \quad 79,75^\circ \quad 88^\circ$$

so daß im Mittel: $\angle A = 83,88^\circ$.

Entsprechend ist der stumpfe Winkel von $\Gamma A = 2R - 6,63^\circ$.

Ferner ist:

\angle	207,25°	207,25°	199°	199°
Γ	115,25	112	115,25	112
$\angle \Gamma$	92°	87°	95,25°	83,75°

oder bei der Beschränkung auf spitze Winkel:

$$88^\circ \quad 87^\circ \quad 84,75^\circ \quad 83,75^\circ$$

so daß im Mittel: $\angle \Gamma = 85,88^\circ$.

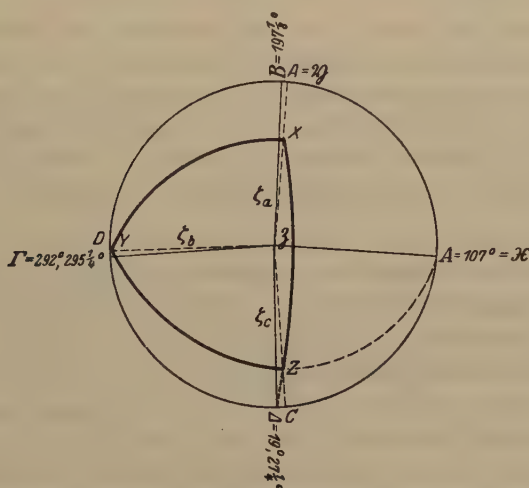


Fig. 19. Aragonit. Stereographische Projektion der Einheitskugel auf die Grenzebene G . A, B, \angle , Γ Azimute mit den extremalen Grenzwinkeln. Anblick des auf der Halbkugel liegenden Kristalls von oben her.

Für $\angle A$ und ΓA ergeben sich die gleichen Werte, wenn für \angle und Γ gleich die Mittel aus den beiden Werten der Tabelle 28 genommen werden. Für $\angle \Gamma$ trifft das jedoch nicht zu, weil hier für beide Azimute ein doppelter Messungswert vorliegt und weil $\angle \Gamma$ nahezu 90° beträgt, so daß die Mittelwerte der Tabelle 28 für $\angle \Gamma$ ein Mittel zwischen dem spitzen und dem stumpfen Winkel, d. h. etwa 90° ergeben würden.

Die drei optischen Symmetrieachsen seien den Hauptlichtgeschwindigkeiten $a > b > c$ entsprechend mit X, Y, Z bezeichnet. Das Einfallslot

heiße $O\mathfrak{J}$, wo O der Mittelpunkt der Einheitskugel ist, deren stereographische Projektion auf die Grenzebene \mathfrak{G} in Fig. 19 dargestellt ist. $\mathfrak{JA}, \mathfrak{JD}, \mathfrak{JC}$ sind dann die Einfallsebenen, welche die X -, Y -, Z -Achse enthalten, wenn: $AA = AD = \Gamma C = 90^\circ$. Die Winkel $\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c$ der X -, Y -, Z -Achse gegen das Einfallslot $O\mathfrak{J}$ lassen sich nun aus den Azimutdifferenzen¹⁾ berechnen; es ist:

$$\begin{aligned}\operatorname{tg}^2 \zeta_a &= -\frac{\cos \angle \Gamma}{\cos A \angle \cos \Gamma A} \\ \operatorname{tg}^2 \zeta_b &= -\frac{\cos \Gamma A}{\cos \angle \Gamma \cos A \angle} \\ \operatorname{tg}^2 \zeta_c &= -\frac{\cos A \angle}{\cos \Gamma A \cos \angle \Gamma}\end{aligned}\quad (10)$$

Im vorliegenden Falle wird nach (10):

$$\zeta_a = 39,48^\circ \quad \zeta_b = 84,98^\circ \quad \zeta_c = 50,74^\circ.$$

Durch diese drei Winkel sind die Richtungen der optischen Symmetrieachsen festgelegt; allerdings nicht eindeutig, da in Fig. 19 auch die zu \mathfrak{G} symmetrischen Richtungen möglich sind. Das rührt daher, daß $\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c$ nur dem absoluten Werte nach und nicht dem Vorzeichen nach durch (10) angegeben werden. Die eindeutige Festlegung erfordert die Beobachtung des Nikolazimutes für einen der extremalen Grenzwinkel.

C. Die charakteristischen Nikolazimute für einen in den Gang der streifend einfallenden Strahlen eingeschalteten Nikol.

Die berechneten Winkel $\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c$ können experimentell dadurch geprüft werden, daß die charakteristischen Azimute für einen in den Gang der streifend einfallenden Strahlen eingeschalteten Nikol beobachtet werden. Für Φ_1 z. B. hat nämlich der Fresnelsche Lichtvektor der streifend einfallenden schnelleren Strahlen, die den Intensitätsunterschied an der inneren Grenze hervorrufen, die Richtung der X -Achse; der Polarisationsvektor oder der Neumannsche Vektor steht senkrecht dazu. Hat die Polarisationssebene \mathfrak{N} eines in den Gang der streifend einfallenden Strahlen eingeschalteten Nikols die Richtung der X -Achse, so muß demnach die Grenze verschwinden. Heißen für $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ diese charakteristischen Nikolazimute $N_1^*, N_2^*, N_3^*, N_4^*$, so ist also:

$$\zeta_a = N_1^*, \quad \zeta_b = N_3^*, \quad \zeta_c = N_4^*. \quad (11)$$

Das Licht der Na -Flamme wurde durch eine bikonvexe Linse auf einen Nikol gerichtet und durch den am Instrument befindlichen Kondensor auf den Kristall projiziert. Die Richtung des Nikolazimutes, d. h. des Winkels zwischen der Einfallsebene und der Polarisationssebene \mathfrak{N}

¹⁾ Vgl. F. Pockels, a. a. O. 434.

des Nikols, wird nach meiner früheren Definition des Polarisationsazimutes¹⁾ durch Fig. 20a, b angegeben.

Die Messung der Nikolazimute geschah durch Einstellen auf Dunkelheit von rechts und von links und nachheriger Mittelwertbildung; so wurde fünfmal abgelesen. Dann wurde der Horizontalkreis um 180° gedreht;

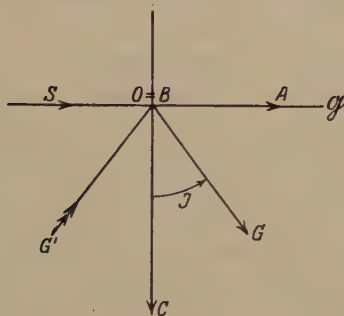


Fig. 20 a.

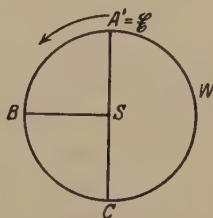


Fig. 20 b.

Fig. 20 a. Das durch Einfallsebene und Grenzebene bestimmte Koordinatensystem A, B, C für den streifend einfallenden Strahl SO , das der Definition des Normalenwinkels und des Polarisationsazimutes zugrunde liegt. Einfallsebene = Zeichenebene, \mathcal{G} Grenzebene, J Grenzwinkel, OG Grenzstrahl. Vgl. Fr. Schwietring, D. Fig. 4—5.

Fig. 20 b. Wellenebene W des streifend einfallenden Strahles SO . SA' = Schnitterichtung zwischen Einfallsebene \mathcal{G} und Wellenebene W , die mit OA einen spitzen Winkel bildet. Der Pfeil gibt die Richtung des Polarisationsazimutes an.

dabei kommt die Polarisationssebene des Grenzstrahles in die zu der Einfallsebene \mathcal{G} symmetrische Lage, so daß das Nikolazimut sein Vorzeichen ändert. Jetzt wurden wieder fünf Ablesungen gemacht und dann das Mittel aus allen zehn Werten genommen. Für N_1^* wurde beobachtet:

$$\begin{aligned} \text{bei } A: & -42^\circ, -37^\circ, -37^\circ, -38^\circ, -37\frac{1}{2}^\circ, \\ & \text{» } A': +37\frac{1}{2}^\circ, +38\frac{1}{2}^\circ, +37^\circ, +38^\circ, +40^\circ. \\ \text{Mittelwert: } N_1^* &= 38,15 \pm 1,4^\circ. \end{aligned}$$

Entsprechend ergab sich:

$$N_2^* = 4^\circ, N_3^* = 86,6, N_4^* = 53,8.$$

Der Vergleich zwischen Rechnung und Messung zeigt:

Nikolazimut	berechnet	beobachtet	Unterschied
N_1^*	39,48°	38,15°	1,33°
N_2^*	24,98	86,6	1,62
N_3^*	50,74	53,8	3,09

Damit sind die Messungsergebnisse für die Azimute des Horizontalkreises geprüft; die Abweichung zwischen Rechnung und Messung beträgt im Durchschnitt $\pm 2^\circ$.

1) Vgl. Fr. Schwietring, D. 299—304.

**D. Die charakteristischen Azimute für einen in den Gang
der gebrochenen und der reflektierten Grenzstrahlen
eingeschalteten Nikol.**

a) Berechnung.

Die genaue zahlenmäßige Berechnung der charakteristischen Nikolazimute ist früher¹⁾ schon von mir durchgeführt worden am Albit von Amelia, für den Messungen von C. Viola vorlagen. Die Prüfung der allgemeinen Formeln war hier jedoch nicht mit höchster Genauigkeit möglich, erstens weil bei den Messungswerten die erreichte Genauigkeit nicht angegeben und diese allem Anschein nach nicht sehr groß war, zweitens weil die Doppelbrechung des Albits nur verhältnismäßig gering ist. Der Aragonit erscheint für eine Prüfung der allgemeinen Formeln viel geeigneter, weil seine Doppelbrechung verhältnismäßig groß ist und deshalb eventuelle Unterschiede zwischen den charakteristischen Nikolazimuten bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion hier besonders deutlich hervortreten müssen. Auf die Erzielung einer möglichst großen Genauigkeit war bei den oben beschriebenen Messungen am Aragonit besonderes Gewicht gelegt. Es sei noch bemerkt, daß die Prüfung für die Nikolazimute gleichzeitig eine Prüfung der von F. Neumann und J. MacCullagh aufgestellten Formeln für die uniradiellen Polarisationsazimute darstellt, die bei optisch zweiachsigen Kristallen bisher noch nicht durchgeführt ist. Weiterhin wird darauf aufmerksam gemacht, daß die gemessenen Horizontalazimute einer sehr scharfen rechnerischen Prüfung unterzogen werden können; auch hierfür ist der Aragonit wegen der hohen Doppelbrechung recht vorteilhaft. Ferner zeigt sich, daß die üblichen aus den Fresnelschen Gesetzen der Doppelbrechung folgenden Formeln für das Polarisationsazimut²⁾ lediglich die absoluten Werte ergeben; für die Berechnung der uniradiellen Polarisationsazimute sind diese Werte mit einem Vorzeichen zu versehen, das aus der Fresnelschen Konstruktion jedesmal zu entnehmen ist. Hierauf ist meines Wissens noch nicht hingewiesen, wie überhaupt die zahlenmäßige Berechnung der uniradiellen Polarisationsazimute bei optisch zweiachsigen Kristallen, abgesehen von meinen Betrachtungen am Albit von Amelia wohl noch nicht durchgeführt ist. Für die Berechnung der charakteristischen Nikolazimute bei Totalreflexion, die praktisch besonders wichtig ist, wird eine neue einfache Formel aufgestellt.

Für streifenden Einfall wird es an der äußeren Grenze erforderlich, die Lage von einer uniradiellen Polarisationsellipse zahlenmäßig

4) Vgl. Fr. Schwietering, D. 372—373.

2) F. Pockels, a. a. O. 479, 484.

zu ermitteln. Die Durchrechnung erweist sich als recht umständlich und langwierig, weil bei der Brechung im Kristall eine erlöschende Welle mit komplexem Normalenwinkel, komplexem Polarisationsazimut und komplexer Geschwindigkeit auftritt und weil beim Polarisationsazimut das Vorzeichen immer eine eingehendere Erörterung nötig macht. Da die experimentelle Prüfung der bezeichneten Werte jedoch vorgenommen werden kann, so ist damit bewiesen, daß Eigenschaften der Fresnelschen Strahlenfläche auch auf erlöschende Wellen übertragbar sind; insbesondere gilt das für die Potiersche Relation¹⁾.

Kleinster extremaler Grenzwinkel $\Phi_1 = 60^\circ 49' 33''$; Azimute A, A' . — Es wird das in Fig. 19 bezeichnete Koordinatensystem $\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ der Rechnung zugrunde gelegt; das genannte System entspricht einer im Außenmedium in der Richtung $G'O$ (Fig. 20a) einfallenden Welle, die bei der Reflexion die beobachtete Grenze liefert. Sind die Richtungskosinus zwischen den optischen Symmetrieachsen X, Y, Z des Kristalls und den Koordinatenachsen der Rechnung bezeichnet durch das Schema:

	X	Y	Z
\mathfrak{X}	p_1	p_2	p_3
\mathfrak{Y}	q_1	q_2	q_3
\mathfrak{Z}	r_1	r_2	r_3

so sind die Polarisationskonstanten gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= a^2 p_1^2 + b^2 p_2^2 + c^2 p_3^2 \\
 a_{22} &= a^2 q_1^2 + b^2 q_2^2 + c^2 q_3^2 \\
 a_{33} &= a^2 r_1^2 + b^2 r_2^2 + c^2 r_3^2 \\
 a_{23} &= a^2 q_1 r_1 + b^2 q_2 r_2 + c^2 q_3 r_3 \\
 a_{31} &= a^2 r_1 p_1 + b^2 r_2 p_2 + c^2 r_3 p_3 \\
 a_{12} &= a^2 p_1 q_1 + b^2 p_2 q_2 + c^2 p_3 q_3,
 \end{aligned} \tag{13}$$

wo a, b, c die drei Hauptlichtgeschwindigkeiten bedeuten. Aus Fig. 19 folgt:

$$\begin{aligned}
 p_2 &= 0, & p_2 &= -\sin \zeta_b \sin A\mathcal{A}, & p_3 &= +\sin \zeta_c \sin A\Gamma, \\
 q_1 &= \sin \zeta_a, & q_2 &= -\sin \zeta_b \cos A\mathcal{A}, & q_3 &= \sin \zeta_c \cos A\Gamma, \\
 r_1 &= \cos \zeta_a, & r_2 &= \cos \zeta_b, & r_3 &= \cos \zeta_c.
 \end{aligned}$$

Da: $A\mathcal{A} = 83,88^\circ$; $A\Gamma = 173,37^\circ$, so ist unter Berücksichtigung von (10a):

1) Fr. Schwietering, D. 345—348. Die Potiersche Relation ist eine allgemeine Beziehung zwischen zwei beliebigen in einem Kristall fortschreitenden Wellen. Für das Problem der Kristallreflexion liefert sie im ganzen 8 Gleichungen. Vgl. Fr. Schwietering, Das Reziprozitätsgesetz und die Kristallreflexion. Abh. Götting. Ges. N. F. 10, Nr. 3. 1916.

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= 0,3500 & a_{23} &= 0,0349 \\
 a_{22} &= 0,3849 & a_{31} &= -0,0408 \\
 a_{33} &= 0,3984 & a_{12} &= 0,0430,
 \end{aligned}$$

wenn für den mittleren Hauptbrechungsindex der durch \mathcal{O}_3 bestimmte Wert angenommen wird, der hier der richtige ist.

Streifender Einfall, Azimut A. — Fällt im Außenmedium eine Welle unter einem der extremalen Grenzwinkel $\mathcal{O}_1, \mathcal{O}_3, \mathcal{O}_4$ ein, so liegen von den vier zugehörigen Wellennormalen im Kristall zwei in der Grenzebene, so daß ihre Normalenwinkel $\varphi_3 = \varphi_4 = 90^\circ$ sind. Sind φ_1, φ_2 die Normalenwinkel der beiden anderen Wellen und ist: $\cotg \varphi = t$, so folgt t aus der Kirchhoffschen Gleichung vierten Grades:

$$\begin{aligned}
 &\{a_{22}(a_{33} - h^2) + a_{11}(a_{22} - h^2) - a_{23}^2 - a_{12}^2\} \\
 &+ 2\{a_{12}a_{23} - a_{31}a_{22}\}t + \{a_{22}a_{11} - a_{12}^2\}t^2 = 0,
 \end{aligned} \quad (14)$$

wo: $h = \frac{1}{N \cdot \sin \mathcal{O}_1}$ und $N = 1,75\,228$ der Brechungsindex des Außenmediums ist. Es wird:

$$\varphi_1 = -64,08^\circ; \quad \varphi_2 = 67,33^\circ.$$

Ist N_S^1 das für Azimut A bei streifendem Einfall auftretende charakteristische Nikolazimut, so ist nach I, (39):

$N_S^1 = e_2$, wo e_2 das uniradiale Polarisationsazimut einer in der Richtung GO (Fig. 20a) einfallenden Welle ist, die im Kristall nur die Welle mit $\varphi_1 = -64,08^\circ$ hervorbringt. e_2 ist bestimmt durch:

$$\operatorname{tg} e_2 = \frac{\sin \psi_1 \sin(\mathcal{O}_1 + \varphi_1) \cos(\mathcal{O}_1 - \varphi_1) \pm \sin^2 \varphi_1 \operatorname{tg} s}{\cos \psi_1 \sin(\mathcal{O}_1 + \varphi_1)}, \quad (15)$$

wo:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{q^2 - a_{22}}{a_{12} \cos \varphi - a_{23} \sin \varphi}; \quad q = h \sin \varphi; \quad (16a)$$

$$\pm \operatorname{tg} s = \frac{(a_{11} - q^2) \sin \psi \cos \varphi - a_{12} \cos \psi - a_{13} \sin \psi \sin \varphi}{q^2 \sin \varphi} \quad (16b)$$

und: $\mathcal{O}_1 = -60^\circ 49' 33''$ ist. (16a) liefert für ψ nur den absoluten Wert, das Vorzeichen folgt mit Hilfe der Fresnelschen Konstruktion aus Fig. 49 und aus der Definition in meiner Dissertation S. 304. Dort ist bei der Polarisationsrichtung (weiterhin abgekürzt durch PR) einer Welle unterschieden zwischen dem Orientierungswinkel (OW) und dem Polarisationsazimut (PA). Der OW richtet sich nach dem Koordinatensystem der Rechnung; das PA richtet sich nach der Fortschreitungsrichtung der Welle und ändert mit dieser das Vorzeichen (Fig. 24).

Fig. 22 zeigt das Vorzeichen für OW und PA bei dem Horizontalazimut A . Es ergibt sich, daß die Welle W_1 einen positiven OW für die PR besitzt, W_2 dagegen einen negativen, W_3 und W_4 einen positiven. Die OW sind jedesmal für ψ in (16b) und (15) einzutragen.

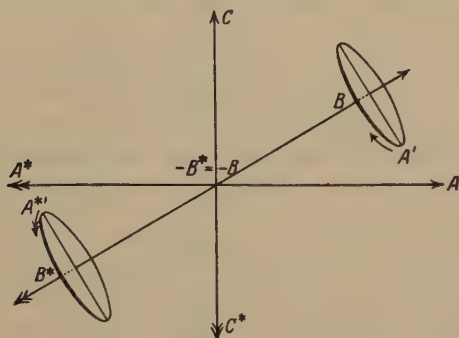


Fig. 21. Das PA einer Welle ändert bei Umkehrung der Fortschrittrichtung den Drehungssinn. Die Pfeile in den Wellenebenen zeigen die Richtung für das PA . Die Buchstaben mit dem Stern beziehen sich auf die inverse Richtung der Wellennormale.

Es folgt: $\psi_1 = 46,75^\circ$; $e_2 = 44,83^\circ$. Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall ist mithin: $1,92^\circ$. N_s^1 ist dem OW nach: $44,83^\circ$; nach der Definition von Fig. 20c ist unabhängig vom Koordinatensystem der Rechnung:

$$N_s^1 = -44,83^\circ.$$

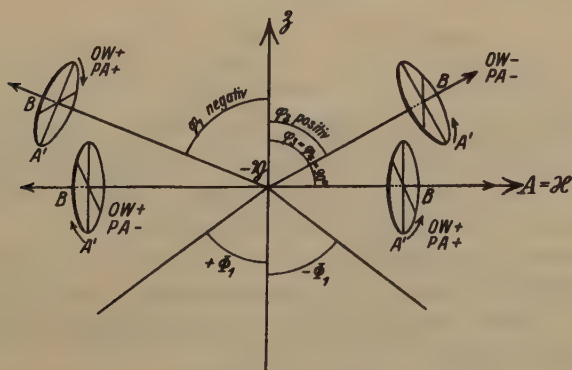


Fig. 22. OW und PA für die vier Wellen im Kristall, wenn die Einfallsebene mit der durch das Horizontalazimut A bezeichneten Richtung zusammenfällt. Für W_3 ist auch $\varphi_3 = 90^\circ$, weil der Normalenwinkel nach der Definition unabhängig von der Fortschrittrichtung der Welle ist. Der Pfeil gilt für das PA , die Lage der PR folgt aus Fig. 49.

Drehung der Einfallsebene um 180° ; Azimut A' . In (45), (46) ist einzutragen: $\Phi_1 = 60^\circ 49' 33''$, als Normalenwinkel im Kristall: $\varphi_2 = 67,33^\circ$. Es wird: $\psi_2 = -37,80^\circ$; $e_2 = -39,51^\circ$. Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall ist: $1,74^\circ$.

$$N_s^1 = 39,51^\circ.$$

Totalreflexion, Azimut A . — Nach I, (44) ist:

$N_T^1 = E_1 + 90^\circ$, wo E_1 das uniradiale PA einer in der Richtung GO (Fig. 20a) einfallenden Welle ist, die für einen der drei charakteristischen extremalen Grenzwinkel nur die Welle mit dem Normalenwinkel $\varphi = 90^\circ$ im Kristall hervorbringt. E_1 ist bestimmt durch Gleichung

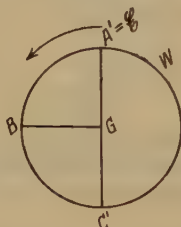


Fig. 20c. Wellenebene W des Grenzstrahles OG von Fig. 20a. GA' = Schnitterichtung zwischen \mathcal{E} und W , die mit OA einen spitzen Winkel bildet.

Der Pfeil gibt die Richtung des Polarisationsazimutes an.

ungen die (45), (46) entsprechen. Jetzt ist hier aber der Winkel zwischen Strahl und Normale $s = 0$, so daß:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{q^2 - a_{22}}{a_{23}}; \quad q = k; \quad (47a)$$

$$\operatorname{tg} E_1 = \operatorname{tg} \psi \cdot \sin \Phi_1, \quad (47b)$$

wo Φ_1 negativ ist. Die Berechnung der charakteristischen Nikolazimute ist also für Totalreflexion bei Φ_1 , Φ_3 , Φ_4 viel einfacher als für strahlenden Einfall, was wiederum die Methode der Totalreflexion besonders empfehlenswert macht.

Es ergibt sich: $\psi = 50,47^\circ$; $E_1 = -46,43^\circ$. Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall wird: $4,04^\circ$. N_T^1 wird dem OW nach $43,57^\circ$; nach Fig. 20c ist unabhängig von der Orientierung des Rechnungssystems:

$$N_T^1 = -43,57^\circ.$$

Aus (46b) folgt unter Berücksichtigung von $\varphi = 90^\circ$:

$$\pm \operatorname{tg} s = \frac{-a_{12} \cos \psi - a_{13} \sin \psi}{q^2}. \quad (47c)$$

Da $s = 0$ sein muß, so gestattet diese Gleichung durch Berechnung von $\pm s$ die beobachteten Werte für die Horizontalazimute auf ihre Genauigkeit zu prüfen. In diesem Falle wird $\pm s$ mit einem Werte von etwas weniger als $30''$ ermittelt.

Es ist noch bemerkenswert, daß ψ gar nicht nach (47a) berechnet zu werden braucht. Denn es ist nach Fig. 49, weil das PA im Intervall von -90° bis $+90^\circ$ gerechnet wird:

$$|\psi| = 90^\circ - |N^*|.$$

Aus (47b) wird damit:

$$\operatorname{tg} E_1 = \operatorname{ctg} N^* \cdot \sin \Phi_1. \quad (18)$$

Die Berechnung von N_T erfordert also keine vorherige Ausrechnung der Polarisationskonstanten; sie geschieht recht leicht mit Hilfe der Horizontalazimute. Die Ermittlung von ψ nach (47a) ist jedoch eine Prüfung der Werte für die berechneten Polarisationskonstanten. In unserem Falle wird:

$$|\psi| + |N^*| = 50,47^\circ + 39,48^\circ = 89,95^\circ$$

anstelle von 90° . — Die verschiedenen Vorzeichen bei ψ und E_1 erklären sich nach Fig. 22 dadurch, daß die OW bei gleicher Lage der PR verschiedenen Drehungssinn besitzen.

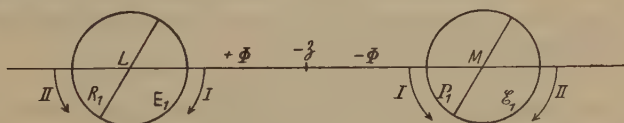


Fig. 23. Die erste uniradiale PR wird an der inneren Grenze für einen charakteristischen extremalen Grenzwinkel Φ im Raume nicht gedreht. Darstellung auf einer Kugel vom Radius 1 mit dem Mittelpunkt O . E_1, P_1 : uniradiales PA für den Einfall unter $+\Phi$; E_1, R_1 : uniradiales PA für den Einfall unter $-\Phi$ in der einfallenden und in der reflektierten Wellenebene. — \mathcal{O} = Einfallslot. Pfeil I gibt die Richtung für das PA beim Einfall unter $+\Phi$, Pfeil II beim Einfall unter $-\Phi$.

Für die OW ist: $E_1 = P_1 = E_1 = R_1$.

Azimet A' . — Der durch (47a) bestimmte ψ -Wert ändert jetzt als OW sein Vorzeichen nicht; Φ_1 ist positiv. E_1 wird somit negativ, ebenso N_T^1 als OW . Unabhängig vom Rechnungssystem wird:

$$N_T^1 = 43,57^\circ,$$

so daß:

$$N_T^1 = -N_T^1. \quad (19)$$

Auch diese Tatsache, daß N_T, N_T' für Φ_1, Φ_3, Φ_4 bis auf das Vorzeichen gleich sind, spricht wieder zugunsten der Totalreflexion

gegenüber dem streifenden Einfall. Die Beziehung (19) ist schon früher¹⁾ von mir hergeleitet. Sie bedeutet, daß für Φ_1, Φ_3, Φ_4 die eine uniradiale PR im Raume nicht gedreht wird; an der inneren Grenze die erste PR , an der äußeren Grenze die zweite²⁾ (Fig. 23).

Die andere uniradiale PR wird dagegen gedreht, deshalb sind N_s^1, N_s^1 nicht gleich.

Extremaler Grenzwinkel $\Phi_3 = 73^\circ 34' 46''$, Azimute $\mathcal{A}, \mathcal{A}'$. — Der Rechnung wird ein Koordinatensystem zugrunde gelegt, das dem in Fig. 19 für A gezeichneten entspricht. Es ist:

$$\begin{array}{lll} p_1 = -\sin \zeta_a \sin \mathcal{A}, & p_2 = 0, & p_3 = \sin \zeta_c \sin \mathcal{A} \Gamma, \\ q_1 = \sin \zeta_a \cos \mathcal{A}, & q_2 = -\sin \zeta_b, & q_3 = \sin \zeta_c \cos \mathcal{A} \Gamma, \\ r_1 = \cos \zeta_a, & r_2 = \cos \zeta_b, & r_3 = \cos \zeta_c. \end{array}$$

Da: $\mathcal{A} \Gamma = 85,88^\circ$, so ist nach (43):

$$\begin{array}{ll} a_{11} = 0,3806 & a_{23} = 0,0039 \\ a_{22} = 0,3544 & a_{31} = -0,0362 \\ a_{33} = 0,3984 & a_{12} = 0,0032. \end{array}$$

1) Fr. Schwietring, D. 373. Das Intervall für das PA wird dort von 0° bis 180° gerechnet.

2) Vgl. Fig. 15 und Fr. Schwietring, D. Fig. 23. — In meiner Dissertation hat sich S. 327 ein Irrtum eingeschlichen. Das uniradiale PA ist dort für alle Winkel der partiellen Reflexion bei direktem und bei umgekehrtem Strahlengang das gleiche, so daß die Gleichungen III dort lauten müssen:

$$\varepsilon_1 = e_1, \quad \varrho_1 = r_1, \quad \varepsilon_2 = e_2, \quad \varrho_2 = r_2.$$

Die dort angegebene Fig. 17 muß damit die folgende Gestalt haben:

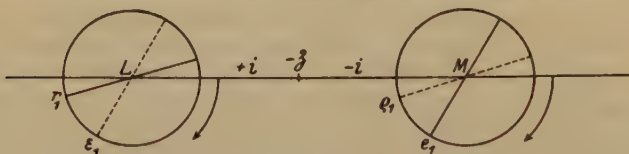


Fig. 17 der Dissertation. Erstes uniradiales PA für die Einfallswinkel $+i$ und $-i$, wenn die Grenzebene \mathcal{G} eine optische Symmetrieebene des Kristalls ist. Der Pfeil gibt die Richtung für die OW .

S. 328 muß es in der dritten Zeile heißen: α bleibt unverändert. Das zeigt sich rechnerisch dadurch, daß $a_{23} = 0$ wird. Die Richtungskosinus sind dort nämlich, wenn von den drei optischen Symmetrieachsen die Z -Achse mit dem Einfallslot zusammenfällt und die X -Achse mit der X -Achse den Winkel ϑ bildet:

$$\begin{array}{lll} p_1 = \cos \vartheta, & p_2 = -\sin \vartheta, & p_3 = 0, \\ q_1 = \sin \vartheta, & q_2 = \cos \vartheta, & q_3 = 0, \\ r_1 = 0, & r_2 = 0, & r_3 = 1, \end{array}$$

sodaß $a_{23} = a_{31} = 0$.

Streifender Einfall, Azimut Δ . — (14) liefert für $t = \cotg \varphi$:

$$t_1 = -0,095 - i \cdot 0,3296$$

$$t_2 = -0,095 + i \cdot 0,3296.$$

Von den vier Wellen im Kristall, die zu Φ_3 im Außenmedium gehören, haben zwei wieder den Normalenwinkel 90° ; die beiden anderen Wellen sind dagegen erlöschend, ihre Normalenwinkel sind komplex und zwar sind ihre Kotangenten gegeben durch t_1, t_2 . Nach I (40) ist:

$N_S^3 = e_1$, wo e_1 das Azimut für die große Hauptachse der uniradiellen Polarisationsellipse \mathfrak{E}_1 ist, für die beim Einfall unter $-\Phi_3$ nur die erlöschende Welle mit dem komplexen Winkel φ_1 auftritt. \mathfrak{E}_1 habe parallel und senkrecht zur Einfallsebene die komplexen Komponenten $\mathfrak{E}_p, \mathfrak{E}_s$; die uniradielle Polarisationsellipse \mathfrak{R}_1 in der reflektierten Wellenebene habe entsprechend die Komponenten $\mathfrak{R}_p, \mathfrak{R}_s$; die Amplitude der erlöschenden Welle sei gleich 1. Der Polarisationsvektor der gebrochenen erlöschenden Welle habe die komplexen Richtungskosinus $\mathfrak{L}_1, \mathfrak{M}_1, \mathfrak{N}_1$. Ferner sei:

$$\mathfrak{P}_1 = \frac{a}{q^2} [\sin b (a_{11} c - a_{13} a) - a_{12} \cos b], \quad (20)$$

wo a, c die komplexen Richtungskosinus der Wellennormale sind:

$$a = \sin \varphi, \quad c = \cos \varphi, \quad t = \frac{a}{c},$$

wo q die komplexe Normalengeschwindigkeit bedeutet und wo b das komplexe PA ist, sodaß

$$\operatorname{tg} b = \frac{a_{22} t^2 - h^2 + a_{22}}{(a_{12} t - a_{23}) \sqrt{1 + t^2}}. \quad (20a)$$

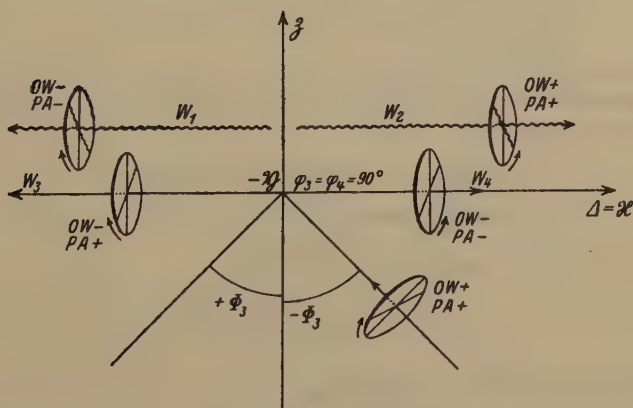


Fig. 24. OW und PA für die vier Wellen im Kristall, wenn die Einfallsebene mit der durch das Horizontalazimut Δ bezeichneten Richtung zusammenfällt.

W_1, W_2 erlöschende Wellen.

Das Vorzeichen für das komplexe b folgt nach der Fresnelschen Konstruktion und der benutzten Definition für den OW und das PA aus Fig. 24; für b ist das Vorzeichen von dem OW in (20a) und (25) einzutragen.

Dann lauten die Grenzbedingungen¹⁾ für den Einfall unter dem Winkel $-\varphi_3$:

$$(\mathfrak{E}_p + \mathfrak{H}_p) \cos \varphi_3 = \mathfrak{L}_1 \quad (21a)$$

$$\mathfrak{E}_s + \mathfrak{H}_s = \mathfrak{M}_1 \quad (21b)$$

$$-(\mathfrak{E}_p - \mathfrak{H}_p) \sin \varphi_3 = \mathfrak{N}_1 \quad (21c)$$

$$-(\mathfrak{E}_s - \mathfrak{H}_s) \sin \varphi_3 \cos \varphi_3 = \mathfrak{P}_1, \quad (21d)$$

sodaß:

$$\mathfrak{E}_p = \frac{\mathfrak{L}_1 \sin \varphi_3 - \mathfrak{N}_1 \cos \varphi_3}{2 \sin \varphi_3 \cos \varphi_3}, \quad \mathfrak{E}_s = \frac{\mathfrak{M}_1 \sin \varphi_3 \cos \varphi_3 - \mathfrak{P}_1}{2 \sin \varphi_3 \cos \varphi_3}. \quad (22)$$

Ferner ist:

$$h = \frac{1}{N \sin \varphi_3} = \frac{q}{a} \quad \text{oder:} \quad q = a \cdot h, \quad (23)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{1 + t^2}}, \quad c = \frac{t}{\sqrt{1 + t^2}}. \quad (24)$$

Da:

$$\mathfrak{L}_1 = c \cos b, \quad \mathfrak{M}_1 = \sin b, \quad \mathfrak{N}_1 = -a \cos b, \quad (25)$$

so ergibt sich:

$$\mathfrak{L}_1 = 0,03\,099 (\cos 269,72^\circ + i \sin 269,72^\circ)$$

$$\mathfrak{M}_1 = 0,9968 (\cos 179,86^\circ + i \sin 179,86^\circ)$$

$$\mathfrak{N}_1 = 0,09\,036 (\cos 195,80^\circ + i \sin 195,80^\circ)$$

$$\mathfrak{P}_1 = 0,3537 i.$$

Abgesehen von dem reellen Nenner, der für die Form der Polarisationsellipse bedeutungslos ist, wird:

$$\mathfrak{E}_p = 0,0334 (\cos 137,04^\circ + i \sin 137,04^\circ)$$

$$\mathfrak{E}_s = 0,4448 (\cos 52,59^\circ + i \sin 52,59^\circ).$$

Aus dem reellen Amplitudenverhältnis:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{0,4448}{0,0334}$$

und der relativen Phasenverzögerung:

$$d = 137,04^\circ - 52,59^\circ = 84,45^\circ$$

¹⁾ Fr. Schwietring, D. 348.

folgt das gesuchte Azimut e_1 für die große Hauptachse der Polarisationsellipse \mathcal{E}_1 nach der Formel:

$$\operatorname{tg} 2 e_1 = \operatorname{tg} 2 \chi \cos d \quad (26)$$

mit:

$$e_1 = 89,58^\circ.$$

e_1 ist durch (26) eindeutig bestimmt. Denn ist $E_p > E_s$, so ist e_1 für $d = 0$ positiv und zwar geringer als 45° ; beim Anwachsen von d sinkt e_1 und wird für $d = 90^\circ$ gleich null. Nimmt d weiter zu, so wird e_1 negativ und erreicht für $d = 180^\circ$ ein Minimum, das aber nicht -45° beträgt. Beim weiteren Anwachsen von d vollzieht e_1 die umgekehrte Bewegung (Fig. 25). Für $E_p < E_s$ gilt dagegen Fig. 26.

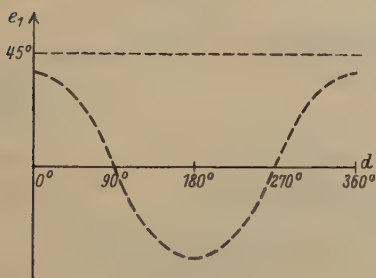


Fig. 25.

Fig. 25. $E_p > E_s$. Das Azimut für die große Hauptachse der Polarisationsellipse als Funktion der relativen Phasendifferenz.

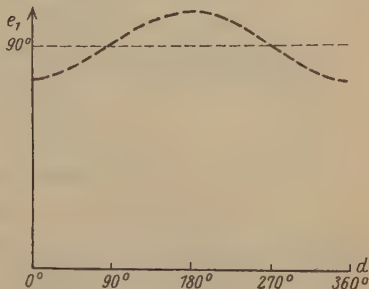


Fig. 26.

Fig. 26. $E_p < E_s$. Das Azimut für die große Hauptachse der Polarisationsellipse als Funktion der relativen Phasendifferenz.

Die Fig. 25, 26 folgen aus dem Superpositionsprinzip und gelten in der Art ihres Verlaufes allgemein für das Azimut der großen Hauptachse einer Ellipse, die durch zwei senkrecht zueinander erfolgende geradlinige Schwingungen mit der relativen Phasenverzögerung d entsteht. Ist also:

$$u = E_p \sin \left(\frac{2\pi}{T} \cdot t - d \right)$$

$$v = E_s \sin \sin \frac{2\pi}{T} \cdot t,$$

wo T die Periode bedeutet, ist ferner:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{E_s}{E_p},$$

so ist das Azimut e der großen Hauptachse der resultierenden Schwingungsellipse gegen die Richtung der ersten geradlinig schwingenden Komponente u gegeben durch:

$$\operatorname{tg} 2e = \operatorname{tg} 2\chi \cos d$$

und e ist eindeutig durch Kurven von der Art der Fig. 25, 26 festgelegt.

Unabhängig vom Rechnungskoordinatensystem folgt aus $e_1 = 89,58^\circ$

$$N_s^3 = -89,58^\circ = 90,42^\circ.$$

Drehung der Einfallsebene um 180° , Azimut A' . — Jetzt ist \mathcal{O}_3 positiv, der Normalenwinkel φ_2 im Kristall ist festgelegt durch: $\cotg \varphi_2 = t_2$. (19), (20), (23), (24), (25) liefern:

$$\mathfrak{L}_1 = 0,03\,099 (\cos 90,28^\circ + i \sin 90,28^\circ)$$

$$\mathfrak{M}_1 = 0,9968 (\cos 0,44^\circ + i \sin 0,44^\circ)$$

$$\mathfrak{N}_1 = 0,09\,036 (\cos 164,20^\circ + i \sin 164,20^\circ)$$

$$\mathfrak{P}_1 = 0,3537\,i.$$

Die Grenzbedingungen lauten beim Einfall unter $+\mathcal{O}_3$:

$$(\mathfrak{E}_p + \mathfrak{R}_p) \cos \mathcal{O}_3 = \mathfrak{L}_1 \quad (24'a)$$

$$\mathfrak{E}_s + \mathfrak{R}_s = \mathfrak{M}_1 \quad (24'b)$$

$$(\mathfrak{E}_p - \mathfrak{R}_p) \sin \mathcal{O}_3 = \mathfrak{N}_1 \quad (24'c)$$

$$(\mathfrak{E}_s - \mathfrak{R}_s) \sin \mathcal{O}_3 \cos \mathcal{O}_3 = \mathfrak{P}_1, \quad (24'd)$$

sodaß

$$\mathfrak{E}_p = \frac{\mathfrak{L}_1 \sin \mathcal{O}_3 + \mathfrak{N}_1 \cos \mathcal{O}_3}{2 \sin \mathcal{O}_3 \cos \mathcal{O}_3}, \quad \mathfrak{E}_s = \frac{\mathfrak{M}_1 \sin \mathcal{O}_3 \cos \mathcal{O}_3 + \mathfrak{P}_1}{2 \sin \mathcal{O}_3 \cos \mathcal{O}_3}. \quad (22')$$

Nach dem Einsetzen der Werte für \mathfrak{L}_1 , \mathfrak{M}_1 , \mathfrak{N}_1 , \mathfrak{P}_1 folgt bis auf den reellen Nenner:

$$\mathfrak{E}_p = 0,04\,424 (\cos 123,98^\circ + i \sin 123,98^\circ)$$

$$\mathfrak{E}_s = 0,4452 (\cos 52,63^\circ + i \sin 52,63^\circ).$$

Mithin ist die relative Phasenverzögerung:

$$d = 71,35^\circ$$

und

$$e_1 = 88,17^\circ.$$

Somit wird:

$$N_s^3 = -88,17^\circ = 91,83^\circ.$$

Totalreflexion, Azimut A . — Es ist: $N_T^3 = E_2 + 90^\circ$, wo E_2 das uniradiale PA für den Einfallswinkel $-\mathcal{O}_3$ ist, das im Kristall nur die Welle mit $\varphi = 90^\circ$ hervorruft. Es gilt wieder (47a) und:

$$\operatorname{tg} E_2 = \operatorname{tg} \psi \sin \mathcal{O}_3. \quad (47'b)$$

Es wird:

$$\psi = -5,86^\circ; \quad E_2 = 4,86^\circ;$$

$$N_T^3 = 85,14^\circ.$$

Aus (47c) folgt für $\pm s$ ein Wert von weniger als $5'$. Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall beträgt 1° . Die Vor-

zeichen von ψ und E_2 sind wieder verschieden, weil nach Fig. 24 die OW bei gleicher Lage der PR verschiedenen Drehungssinn besitzen. Die Rechnung wird geprüft durch:

$$|\psi| + |N^*| = 5,86^\circ + 84,98^\circ = 90,84^\circ \text{ anstelle von } 90^\circ.$$

N_T^3 hätte also auch nach (18) ermittelt werden können.

Azimet \mathcal{A}' . — Wie in (19) ist:

$$N_T^3 = -85,14^\circ.$$

Extremaler Grenzwinkel $\Phi_4 = 74^\circ 8' 40''$, Azimute Γ, Γ' . — Das Koordinatensystem $\mathcal{X}\mathcal{Y}\mathcal{Z}$ der Rechnung wird wieder ähnlich wie für A gewählt. Die Richtungskosinus sind:

$$\begin{array}{lll} p_1 = -\sin \zeta_a \sin \mathcal{A} \Gamma, & p_2 = \sin \zeta_b \sin \mathcal{A} \Gamma, & p_3 = 0, \\ q_1 = \sin \zeta_a \cos \mathcal{A} \Gamma, & q_2 = -\sin \zeta_b \cos \mathcal{A} \Gamma, & q_3 = \sin \zeta_c, \\ r_1 = \cos \zeta_a, & r_2 = \cos \zeta_b, & r_3 = \cos \zeta_c, \end{array}$$

sodaß:

$$\begin{array}{ll} a_{11} = 0,3518 & a_{23} = -0,0378 \\ a_{22} = 0,3832 & a_{31} = 0,00656 \\ a_{33} = 0,3984 & a_{12} = -0,00537. \end{array}$$

Streifender Einfall, Azimet Γ . — (14) liefert für $t = \cotg \varphi$:

$$\begin{array}{l} t_1 = 0,04714 - i \cdot 0,4502 \\ t_2 = 0,04714 + i \cdot 0,4502. \end{array}$$

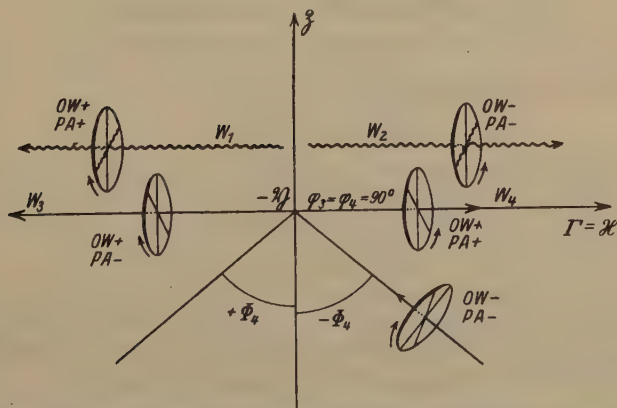


Fig. 27. OW und PA für die vier Wellen im Kristall, wenn die Einfallsebene mit der durch das Horizontalazimet Γ bezeichneten Richtung zusammenfällt. W_1, W_2 erlöschende Wellen.

Das Vorzeichen für das komplexe b folgt aus Fig. 27; das Vorzeichen von dem OW ist für die weitere Rechnung wieder maßgebend. (19) bis (26) liefern für t_1 :

$$\begin{aligned}
\mathfrak{L}_1 &= 0,2964 (\cos 270,46^\circ + i \sin 270,46^\circ) \\
\mathfrak{M}_1 &= 0,8447 (\cos 184,43^\circ + i \sin 184,43^\circ) \\
\mathfrak{N}_1 &= 0,6570 (\cos 177,98^\circ + i \sin 177,98^\circ) \\
\mathfrak{P}_1 &= 0,3646 \cdot i \\
\mathfrak{E}_p &= 0,3420 (\cos 124,65^\circ + i \sin 124,65^\circ) \\
\mathfrak{E}_s &= 0,4270 (\cos 119,98^\circ + i \sin 119,98^\circ).
\end{aligned}$$

Das reelle Amplitudenverhältnis ist:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{0,4270}{0,3420}$$

und die relative Phasenverzögerung: $d = 4,67^\circ$. Mithin wird das Azimut e_1 für die große Hauptachse der Polarisationsellipse \mathfrak{E}_1 :

$$e_1 = 54,34^\circ$$

und:

$$N_s^4 = -51,31^\circ.$$

Drehung der Einfallsebene um 180° , Azimut Γ' . — Nach (19), (20), (24') (22'), (23) bis (26) wird:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{L}_1 &= 0,2964 i \\
\mathfrak{M}_1 &= 0,8447 (\cos 178,57^\circ + i \sin 178,57^\circ) \\
\mathfrak{N}_1 &= 0,6570 (\cos 182,02^\circ + i \sin 182,02^\circ) \\
\mathfrak{P}_1 &= -0,3658 \cdot i \\
\mathfrak{E}_p &= 0,3345 (\cos 122,77^\circ + i \sin 122,77^\circ) \\
\mathfrak{E}_s &= 0,4270 (\cos 299,98^\circ + i \sin 299,98^\circ).
\end{aligned}$$

Das reelle Amplitudenverhältnis ist:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{0,4270}{0,3345}$$

und die relative Phasenverzögerung: $d = 182,79^\circ$, sodaß

$$e_1 = -52,47^\circ$$

$$N_s'^4 = 52,17^\circ.$$

Totalreflexion, Azimut Γ : — Es ist: $N_T^4 = E_2 + 90^\circ$, wo E_2 das uniradiale PA ist für den Einfallswinkel $-\Phi_4$, das im Kristall nur die Welle mit $\varphi = 90^\circ$ hervorruft. Es gilt (17a) und:

$$\operatorname{tg} E_2 = \operatorname{tg} \psi \sin \Phi_4 = \operatorname{cotg} N^* \sin \Phi_4. \quad (17''b)$$

Hier wird:

$$\psi = 39,63^\circ; \quad E_2 = -38,54^\circ$$

$$N_T^4 = -51,46^\circ.$$

Aus (17c) ergibt sich für $\pm s$ ein Wert von weniger als $30''$. Ferner wird: $|\psi| + |N^*| = 39,63^\circ + 50,74^\circ = 90,34^\circ$ anstelle von 90° . Die

verschiedenen Vorzeichen von ψ und E_2 erklären sich nach Fig. 27 wieder dadurch, daß die OW bei gleicher Lage der PR verschiedenen Drehungssinn aufweisen. Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall beträgt: $4,09^\circ$.

Azimut I' . — Ähnlich wie in (19) ist:

$$N_T'^4 = 51,46^\circ.$$

Es soll noch der kleinste extremale Grenzwinkel Φ_1 mit den Horizontalazimuten A, A' unter der hier falschen Voraussetzung betrachtet werden, daß Φ_2 den mittleren Hauptbrechungsindex liefere. Dann ist nach Tabelle 28: $AB = 89,87^\circ$, $AI = 180^\circ - 6,63^\circ$, $BI = 83,50^\circ$. Wird in (10) A durch B ersetzt, so folgen:

$$\zeta_a'' = 82,48^\circ; \quad \zeta_b' = 89,40^\circ; \quad \zeta_c' = 7,87^\circ.$$

Ferner wird: $n_b' = N \sin \Phi_2 = 1,59422$. (13) liefern unter Verwendung von ζ_a' , ζ_b' , ζ_c' , n_b' sowie des Buchstabens B für A :

$$\begin{aligned} a_{11} &= 0,3949 & a_{23} &= 0,04045 \\ a_{22} &= 0,4259 & a_{31} &= -0,000689 \\ a_{33} &= 0,3535 & a_{12} &= 0,0000942. \end{aligned}$$

Streifender Einfall, Azimut A . — Für das Vorzeichen von OW und PA gilt hier wieder Fig. 22. (14) liefert:

$$\varphi_1 = -66,34^\circ, \quad \varphi_2 = 66,52^\circ.$$

Φ_1 ist negativ; φ_1 ergibt nach (15), (16):

$$\psi_1 = 82,43^\circ; \quad e_2 = 82,43^\circ;$$

$$N_s^1 = -82,43^\circ.$$

Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall ist: $0,30^\circ$.

Azimut A' . — $\varphi_2 = 66,52^\circ$, Φ_1 ist positiv. Es wird:

$$\psi_2 = -82,06^\circ; \quad e_2 = -82,38^\circ; \quad N_s^1 = 82,38^\circ.$$

Der Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall ist: $0,32^\circ$.

Totalreflexion, Azimut A . — Nach (17) ist:

$$\psi = 7,30^\circ; \quad E_1 = -6,33^\circ; \quad N_T^1 = -83,62^\circ.$$

Der Drehungswinkel beim Eintritt in den Kristall ist: $0,97^\circ$. Die Rechnung wird geprüft durch:

$|\psi| + |N^*| = 7,30^\circ + 82,48^\circ = 89,48^\circ$ anstelle von 90° und durch die Berechnung von $\pm s$ nach (17c), für das sich ein Wert von weniger als $40''$ ergibt.

Azimut A' . — Nach (19) ist: $N_T'^1 = 83,62^\circ$.

b) Beobachtung.

Es wurde der auf S. 500 des I. Teils beschriebene Nikol benutzt; die Festlegung des Nullpunktes geschah auch in der dort angegebenen Art. Zu beachten ist, daß die Messungen in der Tabelle 20 sich auf beliebige, in der folgenden Tabelle 29 aber auf extremale Grenzwinkel beziehen. Die Einstellung des Nikols erfolgte stets von rechts und von links; auf jeder Seite wurden sechs Ablesungen vorgenommen, so daß die Endwerte sich als Mittel von 12 Messungen ergaben. Der Beobachtungsfehler war im Durchschnitt $\pm 1,8^\circ$. Die Intervalle zwischen den beiden Nikoleinstellungen von rechts und von links betrugen bei streifendem Eintritt $11^\circ, 45^\circ, 12^\circ, 48^\circ, 8^\circ, 3^\circ, 22^\circ, 7^\circ$; bei Totalreflexion entsprechend $38^\circ, 63^\circ, 24^\circ, 48^\circ, 46^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 34^\circ$; sie sind mithin im letzteren Falle durchweg größer als im ersteren. — Der Nullpunkt des Nikols konnte hier noch nach einer zweiten Methode ermittelt werden, nämlich auf Grund von (19) als Mittel zwischen den Nikoleinstellungen bei Totalreflexion für die direkte und die inverse Richtung. Für Φ_1 war z. B. bei Totalreflexion:

Nikolablesung von rechts:	55°	52°	54°	57°	58°	52°
Nikolablesung von links:	93	95	98	90	88	90
Mittel:	74	73½	74½	73½	73	74.
Endwert:	73,3°.					

Nach Drehung des Horizontalkreises um 480° ergab sich:

Nikolablesung von rechts:	320°	323°	320°	348°	325°	324°.
„ links:	23,	49,	25,	48,	47,	20.
Mittel:	354½,	354,	352½,	348,	354,	352.
Endwert:	354°.					

Der Unterschied beider Endwerte beträgt $82,3^\circ$; damit ist $N_T^1 = \frac{82,3^\circ}{2} = 41,15^\circ$. Der Nullpunkt lag mithin bei $73,3^\circ - 41,15^\circ = 32,15^\circ$; d. h. bei der Einstellung des Nikols auf $32,15^\circ$ war seine Polarisations-ebene der Einfallsebene parallel. Rechnerisch ergibt sich nach S. 500 des I. Teils für den Nullpunkt 29° . In der folgenden Zusammenstellung sind die berechneten und die beobachteten Nullpunktslagen verglichen.

Extremaler Grenzwinkel	Nullpunktslage des Nikols	
	berechnet	beobachtet
Φ_1	29°	$32,15^\circ$
Φ_2	25	25
Φ_3	46,5	44,8
Φ_4	46	45,4

Tabelle 29.

Charakteristische Nikolazimute für die drei extremalen Grenzwinkel der Totalreflexion. — Aragonit.
Na-Licht. Grenzwinkel negativ.

Einfallswinkel im Außenmedium	Grenz- winkel	N*		N _g		N _T		$\delta = N^* - N_g$		$\varepsilon = N^* - N_T$	
		ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
$\phi_1 = 60^\circ 49' 33''$	$-\phi_1$	-39,48°	-38,2°	-44,83°	-44,1°	-44,15°	-40,9°	5,35°	5,9°	4,09°	2,7°
$\phi_2 = 65 44 47$	$-\phi_2$	0°	4°		0,3°		-4,4°		0,7°		2,4°
$\phi_3 = 73 34 46$	$-\phi_3$	84,38°	86,6°	90,42°	88°	85,44°	84,5°	-5,44°	-4,4°	-0,16°	2,1°
$\phi_4 = 74 8 40$	$-\phi_4$	-50,74°	-53,8°	-54,31°	-54,2°	-54,46°	-54,2°	0,60°		+0,75°	0,4°

Einfallsebene um 480° gedreht. Grenzwinkel positiv.

$-\phi_1$	ϕ_1	+39,48°	+38,2°	39,54°	36,4°	44,15°	40,9°	-0,03°	4,8°	-4,09°	-2,7°
$-\phi_2$	ϕ_2	0°	-4°		0,3°		4,4°		-4,3°		-2,4°
$-\phi_3$	ϕ_3	-84,38°	-86,6°	-88,47°	-90,2°	-85,44°	-84,5°	3,49°	3,6°	+0,16°	-2,1°
$-\phi_4$	ϕ_4	+50,74°	+53,8	52,47°	49,8°	+54,46°	+54,2°	-4,46°	4°	-0,75°	-0,4°

Die durchschnittliche Abweichung zwischen Rechnung und Messung beträgt $\pm 1,5^\circ$. — N'_S, N'_T wurden von den experimentell gefundenen Nullpunktslagen aus gemessen; die Ablesungen erfolgten entsprechend wie für N'_T, N'_T . Tabelle 29 gibt eine Übersicht für die berechneten und die beobachteten Werte; die Abweichungen zwischen Rechnung und Messung betragen bei N_S, N_T im Durchschnitt $\pm 2^\circ$. Die Differenz $N_S - N_T$ ist beobachtet mit $3,2^\circ; 1,7^\circ; 3,5^\circ; 0^\circ; 4,5^\circ; 1,1^\circ; 5,7^\circ; 4,4^\circ$. N_S und N_T sind also im allgemeinen zwar nicht gleich, indessen ist der Unterschied für die extremalen Grenzwinkel nicht sehr groß; er übersteigt nirgends 6° .

4. Formulierung der Untersuchungsmethode.

A. Art der Beleuchtung.

Die Methode der Totalreflexion besitzt eine ganze Reihe von erheblichen Vorzügen gegenüber derjenigen des streifenden Einfalls. Diese bestehen in der Anwendbarkeit auf undurchsichtige Substanzen, in der durch den Verzicht auf die (bei Azimutbestimmungen für streifenden Einfall unerlässliche) zylindrische Form bedingten Materialersparnis, in einer erhöhten Genauigkeit für die Grenzwinkelmessung, in der Einfachheit für die Formel des charakteristischen Nikolazimutes N_T sowie in der Tatsache, das N_T beim Drehen der Einfallsebene um 180° bis auf das Vorzeichen unverändert bleibt.

Nach (48) und nach I, (41) ist:

$$\begin{aligned} \pm \cotg N_T &= \cotg N^* \sin \Phi \\ \text{oder:} \quad \pm \cotg N_T &= \cotg \zeta \sin \Phi, \end{aligned} \quad (27)$$

wo Φ einen der drei charakteristischen extremalen Grenzwinkel und ζ den Winkel zwischen der Plattennormale und der zugehörigen optischen Symmetrieachse bezeichnet. Das doppelte Vorzeichen bezieht sich auf die Beobachtung von rechts und von links in der gleichen Einfallsebene.

B. Drehungswinkel für die PR .

Beim Aragonit sind verschiedentlich die Drehungswinkel für die PR beim Eintritt in den Kristall für den Fall uniradialer Brechung festgestellt worden; es ergeben sich die Werte: $1,92^\circ; 1,71^\circ; 1,04^\circ; 1^\circ; 1,09^\circ$. Der Austritt aus dem Kristall lieferte für die PR nach Tabelle 29 die Drehungswinkel δ : $5,35^\circ; 5,44^\circ; 0,60^\circ; 0,03^\circ; 3,19^\circ; 1,46^\circ$. Diese Winkel überschreiten nicht den Betrag von 6° . Der Drehungswinkel wächst nun offenbar mit der Doppelbrechung des Kristalls, allerdings auch mit sinkendem Φ . Da jedoch Aragonit eine so hohe Doppelbrechung besitzt, wird

die Drehung für die PR den Wert von 6° ganz allgemein bei der Verwendung eines beliebigen Kristalls kaum wesentlich übersteigen, dasselbe gilt nach Tabelle 29 für die Winkel $\varepsilon = N^* - N_T$. Wenn nun für den auszuscheidenden extremalen Grenzwinkel $N^* = 0$ ist, so werden also die zugehörigen Werte für N_S und auch für N_T im allgemeinen unterhalb von 6° bleiben. Denn N_S und N_T , die für einen beliebigen Grenzwinkel nach Tabelle 20 eine erhebliche Differenz liefern können, unterscheiden sich nach Tabelle 29 für extremale Grenzwinkel im Durchschnitt nur um 2° bis 3° .

Daraus folgt etwas Wichtiges für die praktische Untersuchung.

C. Allgemeiner Fall: beliebige Lage der Kristallfläche.

Zur Unterscheidung von Φ_2 , Φ_3 genügt bereits die Beobachtung von N_T^2 , N_T^3 ; eine Rechnung ist im allgemeinen nicht erforderlich. Liegt nämlich eines von den beiden Nikolazimuten zwischen 0° und 6° , während das andere erheblich davon abweicht, so ist der Grenzwinkel des ersteren Nikolazimutes nach den Betrachtungen unter B auszuscheiden.

D. Besonderer Fall: Kristallflächen nahezu parallel der Ebene der optischen Achsen.

N_T^2 , N_T^3 werden sich jetzt nur wenig von einander unterscheiden. In diesem Falle sind die Horizontalazimute zu messen; die ζ -Werte sind nach (40) und N_T^1 ist nach (27) zu bestimmen. Die Beobachtung von N_T^1 liefert die exakte Unterscheidung von Φ_2 , Φ_3 ; eine Berechnung von Polarisationskonstanten ist nicht nötig. Die Gleichung (27) ist die genaue Formel für die von C. Viola früher angegebene Näherungsregel: $N_T^1 = \zeta$.

III. Anwendung der Untersuchungsmethode.

Außer Aragonit wurden folgende Mineralien untersucht: zwei verschiedene Kristalle von Axinit, Kupfervitriol, Zucker, Weinsäure, Topas, Adular, Glimmer und Gips. Die benutzten Flächen waren stets von den optischen Symmetrieebenen verschieden; das Anschleifen und Polieren der Flächen erfolgte mit Hilfe des Wülfingschen Schleifdreifußes. Zur Untersuchung eigneten sich nur Flächen, die einmal völlig eben und sodann hochpoliert waren. Bei der geringsten Unebenheit zeigen sich mehr als zwei Grenzen im Fernrohr; nur bei vorzüglich spiegelnden Ebenen sind die beiden Grenzen so scharf, das eine Einstellung auf den

Tabelle 30.
Extremale Grenzwinkel und charakteristische Nikolazimute bei Totalreflexion. Na-Licht.

Mineral	Extremale Grenzwinkel	N_T, N'_T beob. \pm	Auszu- scheiden	Brechungsindizes	Temperatur in Grad C	Azimut- differenzen	$\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c$ ber. aus den Azimut- differenzen	N_T, N'_T ber. \pm	Brechungsindizes gemessen von
Aragonit	$\phi_1 = 60^\circ 49' 33''$	40,9°	ϕ_2	4,53 990 \pm 0,00 036	24,4	83,88°	39,48°	44,45°	Rudberg:
	$\phi_2 = 65 44 47$	4,4				85,88	84,98		4,53 013
	$\phi_3 = 73 34 46$	81,5		4,68 081 \pm 0,00 028		473,37	50,74	85,44	4,68 457
	$\phi_4 = 74 8 40$	54,2		4,68 554 \pm 0,00 012				54,46	4,68 589
Aznit Erster Schnitt	$\phi_1 = 72^\circ 48' 55''$	35,4°	ϕ_2	4,67 405 \pm 0,000 15	24	87°	39,37°	40,66°	Des Cloizeaux,
	$\phi_2 = 73 47 47$	3,75				88	87,54		rotes Licht; 4,6720
	$\phi_3 = 73 39 44$	89,7		4,68 444 \pm 0,000 14		472	50,90	87,84	4,6779
	$\phi_4 = 74 3 25$	53,6		4,68 488 \pm 0,000 14				54,99	4,6840
Aznit Zweiter Schnitt	$\phi_1 = 72^\circ 55' 44''$	45,5°	ϕ_2	4,67 507 \pm 0,000 15	22,3	51°			
	$\phi_2 = 73 4 33$	3				90			
	$\phi_3 = 73 41 5$	84		4,68 472 \pm 0,000 14		444			
	$\phi_4 = 74 5 30$	70		4,68 547 \pm 0,000 14					
Kupfervitriol	$\phi_1 = 59^\circ 48' 9''$	38,5°	ϕ_2	4,54 440 \pm 0,000 25	20,6	20°	29,67°	33,39°	F. Kohlrausch:
	$\phi_2 = 60 28 55$	7,5				83,5	63,54		4,5440
	$\phi_3 = 64 21 39$	52		4,53 790 \pm 0,000 24		413,5	77,20	66,38	4,5368
	$\phi_4 = 61 43 40$	76		4,54 342 \pm 0,000 23				78,68	4,5433
Zucker	$\phi_1 = 61^\circ 23' 9''$	44,5°	ϕ_2	4,53 826 \pm 0,000 24	21,4	79°			F. Kohlrausch:
	$\phi_2 = 64 39 38$	0,5				90			4,5362
	$\phi_3 = 63 47 54$	82		4,56 540 \pm 0,000 23		469			4,5643
	$\phi_4 = 63 44 53$	68		4,57 087 \pm 0,000 22					4,5698

Mineral	Extremale Grenzwinkel	N_T, N'_T beob. \pm	Auszu- scheiden	Brechungsindizes	Temperatur in Grad C	Azimut- differenzen	ξ_a, ξ_i, ξ_r ber. aus den Azimut- differenzen	N_T, N'_T ber. \pm	Brechungsindizes gemessen von
Weinsäure	$\phi_1 = 58^\circ 36' 28''$	38°		$1,49\ 578 \pm 0,000\ 26$		53°	$33,80^\circ$	$38,46^\circ$	W. Kohlrausch:
	$\phi_2 = 60\ 45\ 40$	4	ϕ_2	$1,53\ 431 \pm 0,000\ 24$	49,7	79,5	68,05		4,4948
	$\phi_3 = 61\ 7\ 2$	75		$1,60\ 486 \pm 0,000\ 20$		132,5	65,67	70,56	4,5347
	$\phi_4 = 66\ 49\ 47$	68,5						67,50	4,6054
Topas	$\phi_1 = 68^\circ 34' 9''$	$68,5^\circ$		$1,63\ 413 \pm 0,000\ 49$					Pulfrich:
	$\phi_2 = 68\ 42\ 18$	69,5	ϕ_3	$1,63\ 264 \pm 0,000\ 49$	20,8				4,6305
	$\phi_3 = 69\ 4\ 42$	4,5							4,6325
	$\phi_4 = 69\ 46\ 46$	29,5		$1,63\ 89_2 \pm 0,000\ 48$					4,6387
Adular	$\phi_1 = 60^\circ 8' 43''$	39°		$1,54\ 974 \pm 0,000\ 25$					Des Cloiseaux:
	$\phi_2 = 60\ 23\ 22$	32	ϕ_3	$1,52\ 34_4 \pm 0,000\ 25$	20,4				4,5490
	$\phi_3 = 60\ 24\ 7$	5							4,5237
	$\phi_4 = 60\ 33\ 33$	4		$1,52\ 60_0 \pm 0,000\ 25$					4,5260
Glimmer	$\phi_1 = 68^\circ 43' 47''$	4°		$1,56\ 44_7 \pm 0,000\ 23$					Mathiessen:
	$\phi_2 = 68\ 24\ 45$	0,5	ϕ_2	$1,60\ 41_6 \pm 0,000\ 24$	24,4				4,5692
	$\phi_3 = 66\ 4\ 54$	82,5		$1,60\ 51_8 \pm 0,000\ 24$					4,6049
	$\phi_4 = 66\ 34\ 20$	89							4,6417
Gips	$\phi_1 = 60^\circ 47' 3''$	$76,5^\circ$		$1,52\ 48_5 \pm 0,000\ 25$					v. Lang:
	$\phi_2 = 60\ 25\ 37$	42	ϕ_3	$1,52\ 40_1 \pm 0,000\ 25$	24,7				4,52082
	$\phi_3 = 60\ 49\ 57$	6,5							4,52387
	$\phi_4 = 60\ 56\ 53$	42		$1,53\ 48_1 \pm 0,000\ 24$					4,53048

Fadenkreuzschnittpunkt mit genügender Genauigkeit möglich ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengestellt. In sämtlichen Fällen gestattete die Beobachtung von N_T^2 , N_T^3 die sofortige Unterscheidung zwischen Φ_2 , Φ_3 . Das Nikolazimut für den auszuscheidenden Grenzwinkel war: $1,4^\circ$; $3,75^\circ$; 3° ; $7,5^\circ$; $0,5^\circ$; 4° ; $4,5^\circ$; 5° ; $0,5^\circ$; $6,5^\circ$; der Wert von 6° wurde nur in zwei Fällen und dort nur unerheblich überschritten; zu erklären ist das durch die verhältnismäßig kleinen Grenzwinkelwerte bei Kupfervitriol und Gips. Die Horizontalkreisazimute waren außer bei Aragonit noch zu ermitteln bei den beiden Axinitkristallen, bei Kupfervitriol, Zucker und Weinsäure. Beim zweiten Axinitchnitt und bei Zucker war je eine der drei Azimutdifferenzen 90° , so daß hier eine genaue Berechnung der drei ζ -Werte nicht erfolgen konnte. Beim ersten Axinitchnitt, sowie bei Kupfervitriol und Weinsäure waren die gemessenen Nikolazimute für die drei charakteristischen extremalen Grenzwinkel jedoch rechnerisch zu prüfen; die Abweichungen zwischen Rechnung und Messung waren im Durchschnitt $\pm 3,3^\circ$. Dieser relativ hohe Betrag rührt von der hohen Differenz für N_T^3 beim Kupfervitriol her, die indessen auch durch wiederholte Beobachtungen nicht zu vermindern war. Für Topas, Adular, Glimmer und Gips waren die im Beobachtungsfernrohr bei einer Drehung des Horizontalkreises auftretenden Grenzkurven nur so wenig von einem Kreise unterschieden, daß eine Messung der Azimute nicht stattfinden konnte. Bei einem ganz dünnen Glimmerblättchen war die Grenze für Φ_1 und Φ_2 nicht auszulöschen; die Ketteler-Herschel'schen Interferenzstreifen erwiesen sich hier so stark ausgeprägt, daß sie den eigentlichen Reflexionsvorgang zurücktreten und bei jeder beliebigen Nikolstellung die Grenze hervortreten ließen. Ein dickeres Glimmerblatt lieferte die Werte in der Tabelle 30. Zum Vergleich mit den erhaltenen Brechungsindizes sind in der letzten Spalte von Tabelle 30 die Werte früherer Beobachter hinzugefügt.

Um die Genauigkeit für die Messungen der Nikolazimute nochmals feststellen zu können, wurden bei einigen Mineralien die Nullpunktslagen des Nikols wie beim Aragonit beobachtet und mit den berechneten Werten verglichen. Es ergab sich:

Mineral	Extremaler Grenzwinkel	Nullpunktslage des Nikols	
		berechnet	beobachtet
Axinit Erster Schnitt	Φ_1	17°	$18,7^\circ$
	Φ_2	17	19,0
	Φ_3	16	17,8
	Φ_4	16	17,6

Mineral	Extremaler Grenzwinkel	Nullpunktslage des Nikols	
		berechnet	beobachtet
Axinit Zweiter Schnitt	ϕ_1	47°	45,5°
	ϕ_2	47	45,6
	ϕ_3	46	44,8
	ϕ_4	46	47,7
Kupfervitriol	ϕ_1	30°	34,5°
	ϕ_2	30	34,5
	ϕ_3	29	27
	ϕ_4	28	28
Zucker	ϕ_1	29°	28,5°
	ϕ_2	28	26,4
	ϕ_3	27	26,4
	ϕ_4	26	25,4

Die Abweichung zwischen Rechnung und Messung beträgt im Durchschnitt $\pm 4,4^\circ$.

IV. Ergebnisse.

1. Bei streifendem Einfall des Lichtes in einer Kristallplatte beruhen die Polarisationserscheinungen an den beiden Grenzen auf der Polarisation der beiden durch Doppelbrechung in dem Kristall entstehenden Wellen. Bei Totalreflexion sind die Polarisationserscheinungen für beide Grenzen völlig verschieden. Für den inneren Grenzwinkel besteht ähnlich wie für den Polarisationswinkel ein Maximum von Polarisation; es beruht darauf, daß der Unterschied der Schwächungskoeffizienten für die beiden Cornuschen »Hauptrichtungen« besonders groß wird. Die äußere Grenze ist praktisch kaum polarisiert, ihre Auslöschbarkeit beruht vornehmlich auf dem steilen Abfall der Intensitätskurve für den polarisierten Anteil.

2. Das Polarisationsazimut an der inneren Grenze ist bei Totalreflexion gleich demjenigen Cornuschen »Hauptazimut«, für das der Schwächungskoeffizient den größeren Wert besitzt. Dieses Hauptazimut kann an der inneren Grenze durch das viel leichter zu berechnende erste uniradiale Polarisationsazimut ersetzt werden; der Unterschied beider Größen wird für den inneren Grenzwinkel wie für den Polarisationswinkel ein Minimum.

3. Die Methode der Totalreflexion besitzt derjenigen des streifenden Einfalls gegenüber eine Reihe erheblicher Vorzüge. Bei der Justierung des Refraktometers ist die Berücksichtigung der Halbkugelexzentrizität besonders wichtig. Der Brechungsindex der Halbkugel ist die Grundlage für jede Grenzwinkelmessung.

4. Das Produkt $N \sin J$ liefert nur für die drei charakteristischen extremalen Grenzwinkel einen Brechungsindex (Hauptbrechungsindex), für einen beliebigen Grenzwinkel nicht.

5. Aus den Azimutdifferenzen folgen rechnerisch die Winkel zwischen der Platten normale und den optischen Symmetrieachsen; diese Winkel wurden bei Aragonit experimentell geprüft. Die Übertragbarkeit der Potier'schen Relation auf erlöschende Wellen wird durch Messung der charakteristischen Nikolazimute bei Aragonit experimentell bewiesen.

6. Die drei Hauptbrechungsindizes eines optisch zweiachsigen Kristalls sind durch Messung der extremalen Grenzwinkel an einer beliebig orientierten Fläche zu ermitteln. Der auszuscheidende extremale Grenzwinkel ergibt sich fast stets ohne Rechnung durch Messung von zwei charakteristischen Nikolazimuten; nur in einem Sonderfalle wird die Beobachtung der Horizontalazimute erforderlich. Die aufgestellte Methode ist an zehn einzelnen Mineralien geprüft.

Die vorliegende Arbeit wurde im mineral.-geol. Institut der Technischen Hochschule in Hannover angefertigt. Herrn Prof. Dr. Beger bin ich für die Überlassung der erforderlichen Instrumente wie auch für sein freundliches Interesse und seine stete Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

Eingegangen den 7. August 1930.

Druckfehlerberichtigung für den I. Teil.

S. 474, Tabelle 41, in der 2. Zeile der Überschrift: lies G_i statt G_i (i ist Index!)

S. 479, Tabelle 43, in der 4. Tabellenzeile: lies G_i, G_a statt G_i, G_a (i, a sind Indizes!)

S. 486, Tabelle 47, in der 4. Tabellenzeile: lies G_i, G_a statt G_i, G_a (i, a sind Indizes!)

S. 487, Tabelle, in der Überschrift und in der 4. Tabellenzeile: lies G_i, G_a statt G_i, G_a (i, a sind Indizes!)

Structure of Danburite, $CaB_2Si_2O_8$.

By

C. Dunbar, B. Sc.,
Research Student, Manchester University

and

F. Machatschki, Ph. D.,
Graz University.

(With 6 Figures.)

Danburite is a silicate of calcium and boron whose chemical composition can be represented by the formula $CaB_2Si_2O_8$. It belongs to the ortho-rhombic class of crystals and its structure affords another example of a silicate in which each silicon atom is surrounded by four oxygen atoms. Although the ratio of the oxygen to silicon atoms in the unit cell is four to one, the unit of the structure is not a silicon tetrahedron but an Si_2O_7 group, two tetrahedral groups being linked together by a common oxygen atom which lies on a reflexion plane. This accounts for seven of the eight oxygen atoms in the chemical formula. It will be shown that the eighth oxygen atom is placed on a reflexion plane in such a way as to form a tetrahedron with oxygen atoms from three Si_2O_7 groups, and into these tetrahedra the boron atoms have been placed. Thus we have in the structure, not only a series of Si_2O_7 groups, but also B_2O_7 groups.

Although the presence of the boron atoms has added to the attractiveness of the problem, it has also increased the difficulties of solution. The normal scattering power of the boron atoms is so small that it is not easy to assign definite parameters to their position purely from consideration of the experimental F values, and it must be admitted that the parameters given in the final structure were derived mainly from physical considerations. Since no F curve for this atom was available, we have tried to make an approximate allowance by assuming that as far as their scattering power is concerned, the eight boron atoms in the unit cell are equivalent to three oxygen atoms.

Unit Cell and Space Group.

The unit cell, which contains four molecules of $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ has dimensions

$$a = 8.75 \text{ \AA}; b = 8.04 \text{ \AA}; c = 7.72 \text{ \AA};$$

giving the axial ratios

$$a : b : c = 1 : 0.9154 : 0.8822.$$

The crystal used for our investigation was kindly supplied to us by W. Zachariassen of the University of Oslo. The space group was determined by W. Jackson (Manchester) from an analysis of six rotation photographs taken about the three rectangular axes in turn as axes of

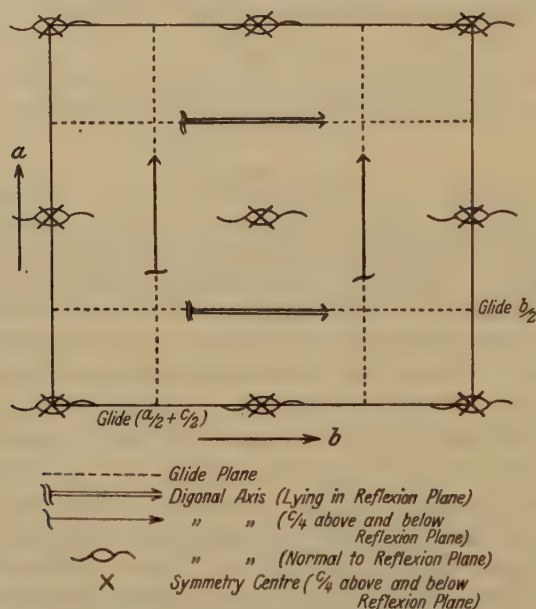


Fig. 4. Symmetry elements of the space group V_h^{16} .

rotation. The results have been checked by observations taken with an ionisation spectrometer. It was found that the reflexions satisfy the following conditions:

Indices (hkl) — all types present

Indices $(hk0)$ — all types present

Indices $(h0l)$ — $(h + l)$ even

Indices $(0kl)$ — k even.

These results are consistent with either of the space groups V_h^{16} or C_{2v}^9 , between which X-ray data alone cannot distinguish. As there was no definite reason for supposing that the crystal did not possess holohedral

symmetry, V_h^{16} was adopted as the true space group, and nothing has arisen during the solution of the structure to suggest that this assumption was incorrect.

The symmetry elements of V_h^{16} projected on to a reflexion plane are shown in Fig. 4. Taking a symmetry centre at the centre of the unit cell as origin, the elements of symmetry have the following positions:

Reflexion planes	$(0\ 0\ 1)_{\frac{1}{4}}, (0\ 0\ 1)_{-\frac{1}{4}}$
Glide planes	$(0\ 1\ 0)_{\frac{1}{4}}, (0\ 1\ 0)_{-\frac{1}{4}}; \text{ translation } (a/2 + c/2)$
Glide planes	$(1\ 0\ 0)_{\frac{1}{4}}, (1\ 0\ 0)_{-\frac{1}{4}}; \text{ translation } b/2$
Symmetry centres	$(0\ 0\ 0), (0\ 0\ \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2});$ $(\frac{1}{2}\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}), (0\ \frac{1}{2}\ 0), (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}).$

An atom in the general position (x, y, z) in the unit cell is converted by the operation of the symmetry elements into eight atoms within the cell. If

$$\theta_1 = \frac{2\pi x}{a}; \quad \theta_2 = \frac{2\pi y}{b}; \quad \theta_3 = \frac{2\pi z}{c};$$

the equivalent positions are

$$\begin{aligned} &\pm [\theta_1, \theta_2, \theta_3]; \quad \pm [(\theta_1 - \pi), (\pi - \theta_2), (\theta_3 - \pi)] \\ &\pm [\theta_1, \theta_2, (\pi - \theta_3)]; \quad \pm [(\theta_1 - \pi), (\pi - \theta_2), -\theta_3]. \end{aligned}$$

The resultant scattering power of the eight equivalent atoms is

$$F'_{(hkl)} = F_a \sum \cos(h\theta_1 + k\theta_2 + l\theta_3) \quad (1)$$

where F_a is the atomic scattering power for reflexion in the plane (hkl) . The above equation reduces to

$$F'_{(hkl)} = 8 F_a \cos[h\theta_1 + (h+k)\pi/2] \cos[k\theta_2 + (h+k+l)\pi/2] \cos[l\theta_3 + l\pi/2].$$

The structure amplitude for the whole cell is given by

$$F_{(hkl)} = \sum F'_{(hkl)}$$

the summation extending over all the sets of equivalent atoms in the cell. From equation (1) can be deduced the reflexions which may occur in accordance with the space group, and also the corresponding phase factor. In cases when an atom lies at a symmetry centre or on a reflexion plane, the number of equivalent positions reduces to four.

Experimental Methods.

A detailed account of the general methods employed in obtaining the experimental F values for a large number of atomic planes is given in the paper "A technique for the X-ray examination of crystal structures with many parameters"¹⁾ by W. Lawrence Bragg and J. West.

1) W. Lawrence Bragg and J. West, Z. Krist. **69**, Parts 4/2, 448. 1928.

The symbols there adopted will be used in this paper without further definition.

Only the two faces (001) and (110) occurred naturally on the crystal from which our reflexions were obtained. The (100) and (010) faces were ground on the crystal and the series of integrated intensities measured from these faces, supplemented by the use of crystal sections cut perpendicular to the 'a' and 'c' axes. Unfortunately, the crystal was not sufficiently large to provide a third section cut perpendicular to the 'b' axis, so that no quantitative estimates of the integrated intensities for planes of the type (*h*0*l*) are available.

The use of crystal sections enables one to determine rapidly the value of the integrated reflexion for a large number of planes in the same zone¹⁾. The section is mounted in a circular holder on a spectrometer table in such a way that any desired set of planes can be brought into the reflecting position. A simple calculation gives the appropriate position of the ionisation chamber. The absolute intensity of reflexion of these planes is obtained by comparing the relative intensity measured in the above way with the relative intensity of another spectrum in this zone whose absolute intensity has previously been measured from a face. It is possible, therefore, to reduce all slip reflexions to absolute intensities from a face. It is desirable that, before being used, the section should be ground down to its optimum thickness in order that the reflexions may not be reduced in intensity to too great a degree.

Since

$$q = Qe^{-\mu t}$$

the optimum thickness is $1/\mu$, where μ is the absorption coefficient of the crystal for X-rays.

If reflexion is obtained from the extended face of a mosaic crystal²⁾

$$q = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4 \mu m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot F^2 = \frac{Q}{2\mu} \quad (2)$$

or

$$= A \Theta F^2$$

where

$$A = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4 \mu m^2 c^4} \quad \text{and} \quad \Theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}.$$

Since the unit cell has dimensions

$$a = 8.75 \text{ \AA}; \quad b = 8.04 \text{ \AA}; \quad c = 7.72 \text{ \AA}$$

and the number of unit cells per c.c. is given by $1/a \cdot b \cdot c$

$$N^2 = 3.447 \times 10^{42}.$$

1) W. Lawrence Bragg and J. West, *Z. Krist.* **69**, Parts 1/2, 118, 1928.

2) C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **27**, 315, 1914; **27**, 675, 1914; **43**, 800, 1922; A. H. Compton, *Phys. Rev.* **9**, 29, (January 1917); P. P. Ewald, *Phys. Z.* **26**, 29, 1925.

Table 4.
 $\lambda = 0.644 \text{ \AA}$.

In-dices	$\sin \theta$	θ	ϱ'	F uncorrected for extinction	$\varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'}$	F corrected for extinction	F calculated from structure
200	0.070	45.9	6.7	47	7.2	48	48
400	0.140	6.9	38.5	62	66.9	82	77
600	0.210	4.5	0.8	44	0.8	44	5
800	0.280	3.2	30.5	84	45.9	100	104
4000	0.350	2.4	2.5	27	2.6	27	24
4600	0.564	4.2	2.3	26	2.4	37	34
020	0.076	44.4	40.8	23	42.3	24	49
040	0.153	6.3	49.0	45	24.0	54	47
060	0.229	4.0	4.5	29	4.7	29	34
080	0.306	2.9	Trace	Trace	Trace	Trace	9
0400	0.382	2.4	0	0	0	0	49
0160	0.644	4.4	4.0	25	4.0	25	27
002	0.080	43.2	30.9	40	46.8	50	79
004	0.159	6.4	54.8	79	438	424	446
006	0.239	3.9	27.3	70	39.0	83	86
008	0.319	2.7	0.7	44	0.7	44	9
0040	0.399	2.0	8.0	52	8.8	55	45
0016	0.638	4.4	4.8	34	4.84	34	30
440	0.052	20.0	0	0	0	0	49
420	0.084	12.0	43.2	28	45.4	30	35
430	0.149	8.2	47.0	37	20.9	42	44
440	0.157	6.4	4.0	44	4.0	44	40
450	0.195	4.9	44.8	47	47.7	50	56
240	0.076	44.5	Trace	Trace	Trace	Trace	7
220	0.404	9.4	44.4	55	76.0	75	449
230	0.435	7.2	6.2	24	6.7	25	21
240	0.468	5.7	2.4	47	2.5	47	22
250	0.204	4.7	6.0	30	6.4	34	27
340	0.442	9.4	42.6	57	80.5	78	449
320	0.430	7.6	4.4	44	4.4	44	44
330	0.455	6.3	24.3	48	28.5	56	53
340	0.486	5.4	24.0	56	32.6	66	44
350	0.218	4.2	2.0	48	2.0	48	24
440	0.146	6.6	40.6	32	42.0	35	46
420	0.153	6.3	Trace	Trace	Trace	Trace	25
430	0.184	5.3	6.4	2.8	6.5	29	47
440	0.207	4.5	2.7	24	3.9	24	48
450	0.238	3.9	49.7	59	24.0	65	73
540	0.480	5.3	39.3	62	43.3	75	408
550	0.259	3.5	42.7	50	44.8	54	55

Table 1 (continued).

In- dices	$\sin \theta$	θ	ϱ'	F uncorrected for extinction	$\varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'}$	F corrected for extinction	F calculated from structure
021	0.086	41.5	53.0	57	127	88	130
022	0.112	9.0	1.7	12	4.7	12	4
023	0.142	6.9	36.6	60	61.4	78	63
024	0.177	3.4	Trace	Trace	Trace	Trace	24
025	0.213	4.5	38.8	78	68.0	102	102
026	0.251	3.7	9.1	41	10.1	43	51
041	0.158	6.1	18.5	46	23.2	50	33
042	0.173	5.6	1.2	12	4.2	12	46
043	0.194	4.9	12.5	43	14.5	45	65
044	0.221	4.2	8.5	37	9.4	39	45
045	0.251	3.7	22.5	65	29.9	74	59
061	0.233	4.0	8.5	38	9.4	40	21
062	0.243	3.8	4.0	27	4.2	27	18
063	0.259	3.6	18.0	59	22.5	65	67
064	0.280	3.2	2.6	23	2.7	24	16
065	0.304	2.9	0.7	13	0.7	13	10
066	0.332	2.6	5.4	37	5.7	39	36

The normal linear absorption coefficient, calculated from tables of atomic absorption coefficients, is 10.7

$$\frac{e^2}{mc^2} = 2.816 \times 10^{-13}$$

and

$$A = 1.466 \times 10^{-9}.$$

Since no crystal conforms to the ideally imperfect type, the F values calculated from equation (2) must be corrected for extinction. If ϱ' is the value to which ϱ is reduced as a result of extinction

$$\varrho' = \frac{Q}{2(\mu + gQ)} = \frac{\varrho}{1 + 2g\varrho}$$

or

$$\varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'}.$$

In the case of Danburite, the (001) planes provided a means of determining the extinction factor $2g$. An arrangement in the ' c ' direction which would satisfy those experimental F values which were sufficiently small to be almost unaffected by any extinction correction was comparatively easy to determine, and by comparing the larger F values obtained from this arrangement with the values measured experimentally, the extinction factor was estimated to be 1.1×10^4 . All other spectra were then corrected using this value.

The experimental F values corrected for extinction are given in Table 4, column 7, and we have now to determine a structure which will give structure amplitudes $F_{(hkl)}$ corresponding as closely as possible to these values.

Deductions from Space Group.

The unit cell contains four calcium atoms, eight boron atoms, eight silicon atoms and thirty-two oxygen atoms. It follows that

- the calcium atoms must lie in a special position (i. e. either on reflexion planes or at symmetry centres),
 - the boron (and silicon) atoms may consist of a set of eight in the general position or two sets of four in the special positions,
 - the oxygen atoms may consist of n sets of eight in the general position, together with $2(4 - n)$ sets of four in the special positions.
- n can have any one of the values one, two, three or four.

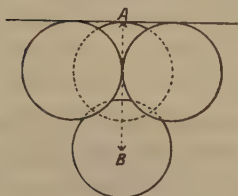


Fig. 2. SiO_4 tetrahedron.

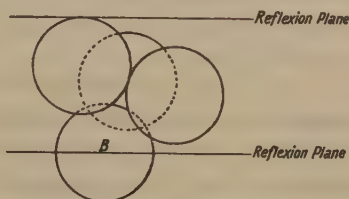


Fig. 3. Probable position of a SiO_4 tetrahedron relatively to the symmetry planes of the structure.

If each silicon atom is surrounded by four oxygen atoms in tetrahedral form then the silicon atoms cannot lie at symmetry centres. If the silicon atoms lie on the reflexion planes, then since the calcium atoms must also lie in a special position, alternate or all 'c' spectra would be normal for calcium and silicon, according to which special position we assign to the calciums. This is certainly not the case, and hence the silicon atoms must lie in the general position.

The volume per oxygen atom in the unit cell is 46.9, so that the structure is fairly close packed. We may assume that the diameter of an oxygen atom is approximately 2.7 Å. Not more than ten oxygen atoms can lie on any one reflexion plane, so that at least one set of eight oxygen atoms must lie in the general position. The distance between the reflexion planes is 3.86 Å. If we consider a silicon tetrahedron (Fig. 2) the distance AB is 3.65 Å.

The basal atoms of the tetrahedron are hardly likely to be on the reflexion plane, since this would mean two silicon tetrahedra sharing a common base and the distance apart of the silicon atoms across the

reflexion plane being less than 4 \AA . It is more reasonable that the oxygen *B* should lie on one reflexion plane, and the basal atoms almost touch the other plane. One could imagine the requisite distance of 3.86 \AA being derived by tilting the tetrahedron over (Fig. 3) until at least one of the base atoms is touching the reflexion plane. The oxygen atoms would therefore consist of three sets of eight in the general position and two sets of four in special positions.

Summarizing, we have:

- 4 calcium atoms at a special position involving 2 parameters,
- 24 oxygen atoms in the general position involving 9 parameters,
- 8 oxygen atoms in special positions involving 4 parameters,
- 8 silicon atoms in the general position involving 3 parameters.

If we accept for the moment the presence of B_2O_7 groups in the structure, then the boron atoms must lie in the general position, involving another three parameters. The solution of the structure thus requires the evaluation of twenty-one parameters.

Analysis in detail.

Although the structure has approximately the same number of parameters in each of the axial directions, the presence of the reflexion planes perpendicular to the '*c*' axis makes the evaluation of the parameters in the '*c*' direction less complicated.

'*c*' parameters.

If we accept the oxygen arrangement given in Fig. 3, then the silicon parameter must be approximately $22\frac{1}{2}^\circ$. Since the distance of the centre of an oxygen atom from a reflexion plane which the atom touches is the equivalent of 60° , the parameters of the oxygen atoms forming the base of the tetrahedron must be between 0° and 30° .

An analysis of the (00*l*) spectra which occur at a sufficiently large angle for the oxygen contribution to these spectra to be negligible, gives the possible parameters

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ca } 0^\circ \\ \text{Si } 67\frac{1}{2}^\circ \end{array} \right\} \quad \text{or} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Ca } 90^\circ \\ \text{Si } 22\frac{1}{2}^\circ \end{array} \right\}.$$

If the silicon parameter is $67\frac{1}{2}^\circ$, the distance apart of two silicon atoms across the reflexion plane would be 0.96 \AA . This case can be ruled out without further consideration, and we are left with the second set of parameters for calcium and silicon.

The parameters which were finally adopted (leaving the boron atoms out of account for the moment) are

4 Ca at 90°	8 O_3 at 30°
8 Si at $22\frac{1}{2}^\circ$	4 O_4 at 90°
8 O_1 at 0°	4 O_5 at 90°
8 O_2 at 40°	

As stated previously, the estimation of the extinction factor was based on the above values.

'a' and 'b' parameters.

In order to simplify the determination of these parameters, we will consider the projection of the structure on one of the reflexion planes. It has previously been found from consideration of the (00*l*) spectra that there are layers of oxygen atoms parallel to the reflexion planes which contain the centres of symmetry. It follows that in this projection we may draw circles of diameter 2.5 Å (assuming a lower limit for the radius of the oxygen atom) about the centres of symmetry, and no oxygen atom may have its centre inside one of these circles. For the purpose of determining possible parameters, it is a sufficient approximation to take the projection of the base of the silicon tetrahedron on to this plane as an equilateral triangle of side 2.5 Å, or, in other words, to neglect the inclination of the base of the tetrahedron to the reflexion plane as found from the (00*l*) spectra.

It should be noted that the axis of the unit cell may be written

$$a = 8.75 \text{ Å} \approx 4 \times 2.2 \text{ Å},$$

$$b = 8.04 \text{ Å} \approx 3 \times 2.7 \text{ Å}.$$

This fact suggests that the projection of the basal atoms of the tetrahedron will be such that a median of the equilateral triangle will be approximately parallel to the 'a' axis.

From consideration of this projection, upper and lower limits can be assigned to the parameters of the oxygen atoms and regions mapped out in which the silicon atoms may lie. For a more detailed account of the methods used, the reader is referred to the paper "The Structure of Diopside" by B. Warren and W. L. Bragg¹).

This method of finding possible parameters from atomic dimensions may seem a little arbitrary, but no danger is involved in employing the device, since the approximate structure arrived at will certainly not satisfy the experimental *F* values, even after its adjustment, if fundamentally incorrect.

The more accurate parameters are found from the spectra in the (*h*00) and (0*k*0) series and in the (*h**k*0) zone. A check on the struc-

¹) B. Warren and W. Lawrence Bragg, Z. Krist. 69, Parts 4/2, 468. 1928

ture is given by combining the '*a*' and '*b*' parameters in turn with the '*c*' parameters for spectra in the (*h* 0 *l*) and (0 *k* *l*) zones. The parameters determined in this way are

Table 2.

Atom	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
4 <i>Ca</i>	$457\frac{1}{2}^{\circ}$	-45°	90°
8 <i>Si</i>	$67\frac{1}{2}$	24	$-22\frac{1}{2}$
8 <i>O</i> ₁	36	72	0
8 <i>O</i> ₂	435	50	-40
8 <i>O</i> ₃	$67\frac{1}{2}$	-30	50
4 <i>O</i> ₄	$67\frac{1}{2}$	0	-90
4 <i>O</i> ₅	$-22\frac{1}{2}$	90	± 90

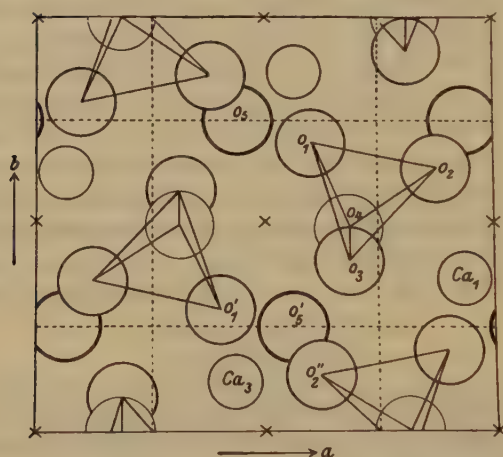


Fig. 4. Projection of the structure on a reflexion plane.

An alternative sign has been given to the '*c*' parameter of *O*₅. This is due to the fact that the contribution of this atom to spectra in the (0 *k* *l*) zone is zero when the phase factor is the product of two sine terms (*l* odd) and is independent of the sign of the parameter when the phase factor involves two cosine terms (*l* even). As no quantitative estimate of the scattering power of planes in the (*h* 0 *l*) zone is available (and even if it were, the contribution of *O*₅ to these planes is not sufficiently large for one to fix conclusively the sign of the parameter) we may be on safer ground in attempting to fix the sign of the parameter from physical considerations.

A projection of the atomic arrangement on to a reflexion plane is given in Fig. 4. The lightly drawn atoms are the *O*₄ oxygens which

have been definitely fixed in position. It is apparent from the diagram on which reflexion plane each of these atoms lies. The heavily drawn atoms are the O_5 oxygens, the sign of their ' c ' parameter being at present indefinite.

No matter what this sign may be, each of the O_5 atoms is in such a position by virtue of its ' a ' and ' b ' parameters to form a tetrahedron with oxygen atoms from three distinct Si_2O_7 groups. A tetrahedron formed in this way could reasonably contain a boron atom, and the probability of this being the case is enhanced by the fact that the (a , b) parameters of the boron atoms which seem to fit the experimental F values best are ($-22\frac{1}{2}^\circ$, $67\frac{1}{2}^\circ$). The calcium atoms in Fig. 4 are shown as smaller circles.

If the O_5 atoms have the parameters

$$\begin{array}{ccc} a & b & c \\ -22\frac{1}{2}^\circ & 90^\circ & +90^\circ \end{array}$$

then the atoms O_4 , O_5 , Ca_3 all lie on the same reflexion plane. If the allotted numerical parameters are correct, this becomes an impossibility since the distance $O_4 O_5$ is less than 2 \AA . It can, however, be argued that one might be able to adjust the oxygen parameters so that the experimental F values are still satisfied by the modified structure, and that this structure might also give the requisite distance of approximately 2.7 \AA between O_4 and O_5 . Even if this were the case, the structure would not appear probable from a physical point of view owing to the small distance 4.86 \AA between O_5 and Ca_3 . The distance apart of an oxygen and calcium atom should be of the order of 2.3 \AA . No such difficulties exist if O_5 is given the parameters

$$\begin{array}{ccc} a & b & c \\ -22\frac{1}{2}^\circ & 90^\circ & -90^\circ \end{array}$$

The twenty-four parameters determining the structure are therefore taken to be as follows:

Table 3.

Atom	a	b	c
4 Ca	$157\frac{1}{2}^\circ$	-45°	90°
8 Si	$67\frac{1}{2}$	24	$-22\frac{1}{2}$
8 O_1	36	72	0
8 O_2	135	50	-10
8 O_3	$67\frac{1}{2}$	-30	30
4 O_4	$67\frac{1}{2}$	0	-90
4 O_5	$-22\frac{1}{2}$	90	-90
8 B	$-22\frac{1}{2}$	$67\frac{1}{2}$	-45

Comparison of calculated and observed values of $F_{(hkl)}$.

Calculated and observed values of $F_{(hkl)}$ are given in Table 4. The general agreement is quite good, and shows that the atomic parameters as determined above cannot be very far wrong. The main discrepancies occur when the F values are large, and this is most probably due to the difficulty experienced in fixing the exact value of the extinction coefficient, rather than to any inaccuracies of the experimental methods. It may be that very slight adjustments of the atomic parameters together with a modification of the extinction coefficient would result in a more exact agreement between calculated and experimental F values, but as the form of the structure is more important than the allotting of extremely accurate parameters to the atoms, it has not been thought necessary to do this.

Discussion of the Structure.

One of the most interesting points of the structure is the presence of the Si_2O_7 groups, although the ratio of silicon to oxygen atoms in the unit cell is 4:4. The shape of the group is distorted a little, the distances of the oxygens O_1, O_2, O_3, O_4 from one another being

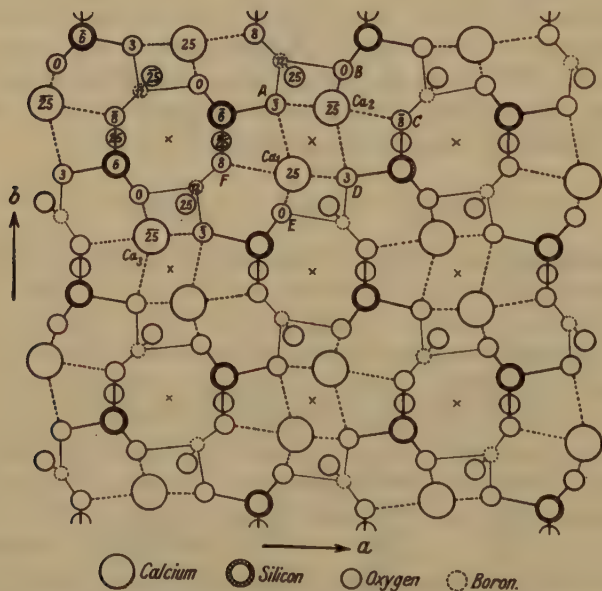


Fig. 5. Projection of the Danburite structure on (001).

2.49 Å, 2.51 Å, 2.48 Å, 2.57 Å, 2.63 Å and 2.66 Å. The result of this distortion, as pointed out previously, is to give a 'c' axis which is larger than one would expect from the diameter of the oxygen atom.

In Fig. 5 is given the projection of the complete structure on to the (001) plane through the origin of co-ordinates. The linkage between an oxygen atom and a silicon atom is denoted by a heavy continuous line, between an oxygen atom and a calcium atom by a dotted line, and between a boron atom and an oxygen atom by a light continuous line. The height of the atoms above the plane is given in terms of $c = 100$.

The method of formation of the B_2O_7 groups is best understood from this projection. Three Si_2O_7 groups each contribute two oxygen atoms (i. e., the corresponding base atoms across the reflexion plane)

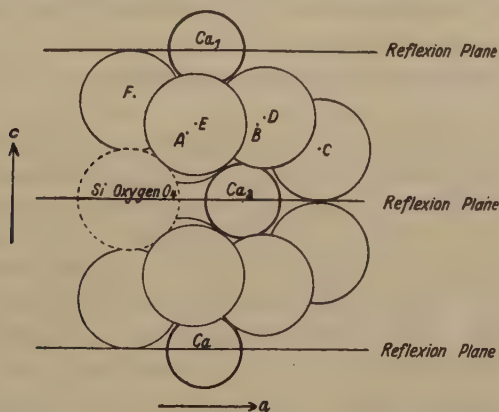


Fig. 6. Configuration of oxygen atoms surrounding a calcium atom.

towards the construction of one B_2O_7 group. The group is completed by an O_5 oxygen lying on the reflexion plane. A continuous linkage between the Si_2O_7 groups is created in this way.

Considering Fig. 4, the co-ordinates of the oxygen atoms O_1 , O_2' , O_3 , O_5 are $(-36^\circ, -72^\circ, 0^\circ)$, $(45^\circ, -130^\circ, -10^\circ)$, $(67\frac{1}{2}^\circ, -30^\circ, 30^\circ)$ and $(22\frac{1}{2}^\circ, -90^\circ, 90^\circ)$. The centres of gravity of the triangle O_1 , O_3 , O_5 and of the tetrahedron O_1 , O_2' , O_3 , O_5 are respectively the points $(18^\circ, -64^\circ, 40^\circ)$ and $(32^\circ, -80^\circ, 28^\circ)$. Since the co-ordinates assigned to the boron atom in this tetrahedron are $(22\frac{1}{2}^\circ, -67\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ)$ it follows that the boron atom lies very nearly in one side of the tetrahedron rather than at its centre of gravity.

It will be seen that round alternate centres of symmetry in Fig. 5, six oxygen atoms are arranged in an elongated hexagonal formation. These atoms are very nearly in one plane, which is parallel to the re-

flexion planes. The way in which these atoms surround the calcium atoms is shown in Fig. 6, which is a projection of the arrangement on a plane perpendicular to the 'b' axis. The distances of the oxygen atoms *A*, *B*, *C* and *D* from the calcium atom Ca_2 are respectively 2.38 Å, 2.57 Å, 2.57 Å, 3.05 Å. Oxygen *D* has therefore a much stronger interest in Ca_1 than Ca_2 . The number of oxygen atoms surrounding each calcium atom is eight.

The oxygen atom which is common to two BO_4 groups is only linked to the two boron atoms contained in these groups. The oxygen atoms forming the links between the Si_2O_7 groups and B_2O_7 groups are linked to one boron atom, one silicon atom and one calcium atom, except in the case of the O_3 atoms which are not very distant from another calcium atom. The silicon oxygen O_4 , besides being linked to two silicon atoms, may possibly also be linked to two calcium atoms, although the distances O_4Ca_2 and O_4Ca_3 are a little large (3.46 Å and 3.73 Å respectively).

The ambiguity in sign of the ' σ ' parameter of the oxygen atom O_6 prohibits one from saying that the structure is unique, although in this paper we think we have presented the more likely alternative.

In conclusion, we wish to thank Professor W. L. Bragg, F. R. S., and Mr. J. West, B. Sc., for their interest and advice during the course of the work. Our thanks are also due to Mr. W. Jackson, M. Sc., for the determination of the space group, and to Dr. W. H. Zachariasen for the Danburite crystal used in the investigation.

Received June 44th, 1930.

Note added in proof:

Our best thanks are due to W. A. Wooster (Cambridge) who has since tested the Danburite crystal for piezoelectricity. The negative result of the test is in agreement with our choice of V_h^{16} as the true space group of the crystal.

Habit-Variation in Crystals of Barium and Lead Nitrates.

By

Harold E. Buckley, M. Sc., Lecturer in Crystallography,
The Victoria University of Manchester.

(With 40 figures and 7 plates in the text.)

A. Habit-variation with pure crystals.

1. Introduction.

Barium and lead nitrates crystallise in the cubic system. Previous investigators (1), (2), have concluded that the symmetry of these and related salts is cubic-tetartohedral (tesseral-polar), while X-ray work has so far been unable to ascribe any symmetry lower than that of pyrites, (tesseral central). Some results of the author which have a bearing on this problem are discussed separately in part B of this paper. Barium nitrate usually crystallises in small octahedra, (or combinations of the the tetrahedra 111 and $1\bar{1}1$), the size varying from 1 to $\frac{1}{4}$ mm. across, while lead nitrate forms somewhat milky crystals of from 3 to 8 mm. across, these dimensions referring to crystals grown in one or two days. During the course of this work it was found that there were difficulties of an exceptional nature causing apparent inconsistencies in the results with barium nitrate so that some space has been devoted to these for the guidance of subsequent workers in this field.

2. Apparent inconsistencies in the crystallisation of barium nitrate.

The usual methods of crystallising these substances have already been described in previous papers, (3), (4). They are, firstly, evaporation, thermostatically controlled, at a temperature somewhat higher than ordinary, usually at 22°C , secondly, evaporation at room temperature in a large padded box and thirdly, evaporation over strong sulphuric acid in a vessel contained in the thermostat.

It is speedily discovered, on crystallising barium nitrate from solutions under similar conditions to those which would yield good crystals, with constant habit, of, say, K -alum, NaClO_3 , K_2SO_4 or $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ that no such constancy of habit is obtained. It seems as if some all-important, determining condition remains unspecified, and until this is traced no

satisfactory results are possible. As an example of this, the first few crops of barium nitrate crystals grown by the author were of the type shown in fig. 2, with cube faces of moderate size developed. The next few crops of crystals, grown apparently under identical conditions, were of the type shown in fig. 4, where the cube has practically disappeared. Now though cooling, even when carried out slowly, always has the effect of suppressing the cube, it was proved that the crystals were grown without cooling by placing a maximum and minimum thermometer in the thermostat cell. The effect is therefore one which takes place in an evaporating solution. During a period of time lasting, with interruptions, over two years the crystallisations have been continued, and the habit of the crystals obtained has fluctuated in irregular periods. In addition to the two types illustrated in figs. 4 and 2, the habit has also been definitely cubic, resembling fig. 3 and even on occasion fig. 4.

Lead nitrate was much more consistent than this, though the usual habit, shown in fig. 3 was occasionally replaced by one resembling fig. 2.

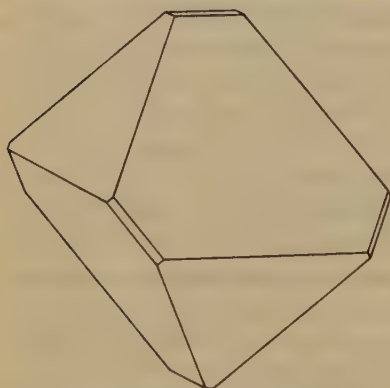


Fig. 4. Pure barium nitrate;
moderately slow growth.

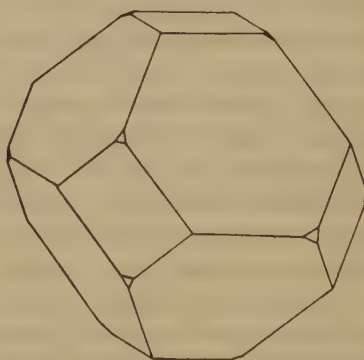


Fig. 2. Pure barium nitrate;
slow growth.

3. Explanation of the apparent inconsistencies in the habit of barium nitrate.

When every possible explanation had been tested, suspicion began to be entertained that the change in humidity at different times was the only remaining uncertain factor, and to test this, a wet-and-dry-bulb thermometer was brought into use, readings being taken over a period of several months. After a time, a definite connection between the crystal habit and the state of humidity of the atmosphere was traced. Briefly, when the wet-and-dry-bulb readings showed a difference of 3° (Fahr.), or over, the habit was very simple, consisting of 111 with 100 and 210 practi-

cally absent. When the difference was from 1 to 2° Fahr., the crystals were mainly cubic. This is in agreement with the statement made in a previous paper, (4), in connection with *K*-alum, thus, (p. 459). "For it will readily be seen from data given in part II that the habit and with it the rates of growth along the face normals, varies with the speed at which crystal-material leaves the solution and becomes available for growth." If, then, there is this resemblance between the growth of barium nitrate and other crystals, previously investigated it is necessary to show in what way the difficulties arise. A glance at table 4 will do this. For here, placed side by side for sake of comparison, are shown

Table 4.

The effect of speed-of-growth on habit.

Growth occasioned by:	Habit of <i>K</i> -alum	Habit of Barium nitrate
rapid cooling	444 only	444 only
moderate cooling	400, 400 small	444 only
slow cooling	444, 440 good, 440 mod	444 only
slow evaporation	444, 400 not quite equal; 440 fair	444, 400 small or absent
extremely slow evaporation	444 and 400 equal; 440 good	400 may exceed 444

the responses the two substances, barium nitrate and *K*-alum, make to different conditions of crystallisation. If the speed of growth is progressively decreased, the habit of *K*-alum varies in an obvious and smooth manner from simple octahedral to cube-octahedral, while barium nitrate, over the greater part of the range, remains simple octahedral and then, fairly suddenly, changes to cubic when the rate of growth reaches a stage which can only be called "extremely slow". Most other substances resemble *K*-alum in this respect.

There is, in addition, another disturbing factor, for different samples of barium nitrate, even the pure ones, may contain traces of an active impurity which will be sufficient to modify the habit of the growing crystals. (The problem as originally attacked was therefore of the nature of discovering two unknown variables.) The impurity in question is most probably barium carbonate, since a trace of this substance, added to a solution of "analytically pure" salt, was found to modify the habit in exactly the same way as if the lesser pure salt had been used in the first place. The octahedral planes are always less predominant in the presence of the impurity than when the solution is quite pure.

4. The habit of barium and lead nitrates under different conditions of growth.

Lead nitrate grown by slow or extremely slow evaporation has the habit shown in fig. 3. Increasing the rate of deposition has the usual effect of simplifying the habit, 100 and 240 receding while 111 is enhanced. Barium nitrate, grown by cooling, is always simple in habit, without trace of 100 or 240. With crystals grown by a moderately slow evaporation, 100 and 240 appear occasionally but always small, though if a little barium carbonate be present these faces are enlarged until the habit is something like fig. 2. Should evaporation take place when the atmosphere is very moist, or if the conditions are so regulated that the vapour can only escape very slowly, the resultant habit will be like fig. 3. With exceptionally slow and smooth evaporation, crystals of the type of fig. 4 may be obtained.

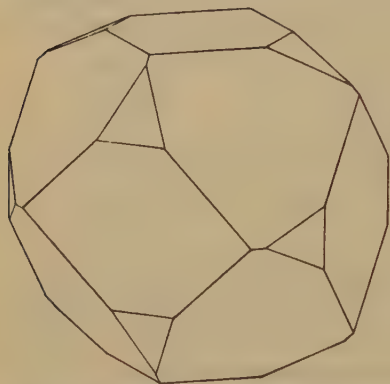


Fig. 3. Pure barium or lead nitrates;
very slow growth.

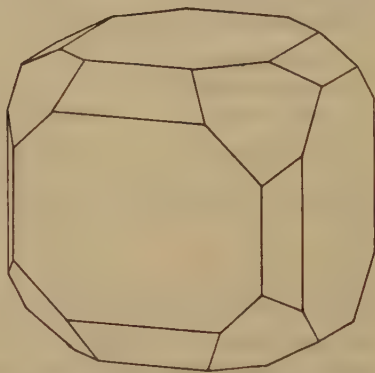


Fig. 4. Pure barium or lead nitrates;
very slow growth.

During the progress of this work, a paper by Albert J. Walcott (5) came to the author's notice. He has studied the growth of lead and barium nitrates over strong sulphuric acid in air-excluded vessels, his "medium" and "slow" evaporation corresponding to the "slow" and "extremely slow" evaporation of the present paper. The findings of Walcott have in the main been substantiated by the present work. He has emphasised the fact that at 23°C , the habit tends to be cubic, when growth is sufficiently slow. By a chance coincidence, this is the temperature at which the thermostat in the author's laboratory has always been kept and at this temperature the habit with extremely slow growth has always been found to be cubic but on many occasions cubes have

been obtained at a temperature round about 45°C . The only necessary factor is that growth must be sufficiently slow. Now in studying the changes in the habit of *K*-alum, it was pointed out that while at the more rapid rates of growth the octahedron predominates, the cube assumes more and more importance as the rate of deposition is slackened but never, even in the most favorable circumstances, does it predominate throughout a whole crop. Contrary to this is the behaviour of barium nitrate, for it has previously been pointed out that 100 can quite definitely predominate.

Finally, it has been noticed on several occasions that when the conditions of growth have been favorable to the cube, the 111 planes have been more subordinate after, say, two days growth than at the end of the first day. It would appear from this that the 111 planes start off with an initial bias in their favour, due, perhaps to a sudden growth in the initial stages as the solution passes into the labile zone. This sudden growth produces seedlings which are simple 111 combinations but subsequently the conditions help the cube planes and the longer therefore that growth proceeds and the greater will be the superiority of the cube faces. Walcott's data supports this view for the crystals he observed in the earlier stages of growth were always chiefly octahedral or tetrahedral. Some observations of the author upon barium nitrate crystals grown in the presence of methylene-blue also support the above view. For the dye only adsorbs upon the cube faces and it can readily be shown that if the first tiny crystal were a cube, the final crystal should be uniformly tinted, while if an octahedron or tetrahedron the colouring will assume a peculiar cross-like form. Plate 2 is a photomicrograph of crystals actually grown in this way and fig. 5 shows how this cross effect is derived. From this it would seem that the earlier crystals (even those which are subsequently cubic), are frequently 111 only.

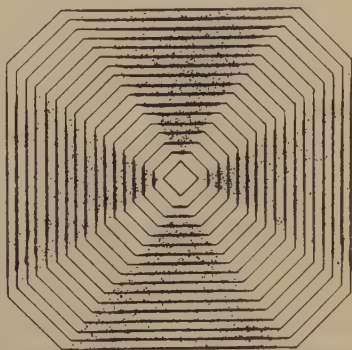


Fig. 5. Barium nitrate with methylene-blue; slow growth.

B. The symmetry of barium and lead nitrates.

Before the application of X-ray analysis to the study of crystal structure, the symmetry of the nitrates of lead, barium and strontium was regarded as tesserally-polar (cubic-tetartohedral) (1), (2). So far the

evidence of X-rays does not point to a symmetry lower than tesseral-central (pyrites). The crystallographic evidence is of two sorts, the one gathered from observations of habit and the other from etch-figures. All previous workers have noticed the tetrahedral habit of the pure crystals and this, coupled with the pyritohedral habit of the 240 faces leads to the assignment of the lower symmetry. In the earlier stages of the present work, many observations on the presence or absence of tetrahedrism in the crystals were made. These are appended in tabular form below.

Table 2.

Apparent symmetry of crystals	Number of Barium nitrate crystals	Number of Lead nitrate crystals
Tetrahedral by virtue of 244	480 } 675	0 } 85
Tetrahedral by virtue of 444	495 }	85 }
One tetrahedron slightly bigger than the other	585	400
Octahedral by virtue of 244	0 } 387	0 } 505
Octahedral by virtue of 444	387 }	505 }
Doubtful or difficult examples	421	607

It will be seen that they are in agreement with the evidence already put forward by the earlier crystallographers.

Similarly, the etch-figures on both 444 sets of planes and on 400 are in favour of the lower symmetry. Since much doubt has been cast recently upon the value of etch-figures in estimating the symmetry of crystals, it will be useful to examine the problem in so far as it affects barium nitrate. Either the 444 and $\bar{4}\bar{4}\bar{4}$ planes of the crystals are symmetrically equal or they are not. If equal, then the symmetry is that of pyrites and structurally the two planes are related in the same way as a left trigonal screw is related to a right. Now, as is obvious from a consideration of the adsorption of ions on the 444 planes of sodium chlorate, a trigonal ion would seem to stand the best chance of adhering, for in some way it is often able to take the place of trigonal ion belonging to the crystallising material. Now for a trigonal ion, hovering in the neighbourhood of the 444 planes of barium nitrate, no difficulty would be experienced in its making a slight turn to left or right in order to acquire the correct orientation for fitting on to the plane. Such an ion therefore could not favour one plane without also favoring the other, and any apparent tetrahedrism cannot then be ascribed to adsorption

of the type of ion which might be expected to stand the best chance of adsorbing. Now it is still possible that another ion or molecule, not trigonal in character, could adsorb. And further, between the trigonal ions in the 111 surfaces are small hollows which are non-superimposable as regards their shapes. But these are much too small for accommodating a molecule, particularly an asymmetrical organic molecule such as would be needed to distinguish between 111 and $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ on a pyritohedral model. Moreover, adsorption does not depend upon a packing into already existing spaces so much as adhering to a surface at appropriate points, probably long before the surface-layer in question is at all crowded with other atoms. Since, then there does not appear to be any feasible method of altering the rate of growth on a 111 plane of a pyritohedral structure which does not also apply to a $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ plane, the disparity between these two planes on the crystals and their different modes of etching must be attributed to a definite difference in symmetry. Possibly the discrepancy between the results obtained by the X-ray method and those of classical crystallography are due to the inability of the former method to trace a minute parameter in the nitrate ions, particularly in the presence of heavy metal ions. Whether one is disposed to accept this view or not, there is a weight of evidence, given by the macroscopic crystals themselves, in favour of tetartohedral symmetry and no adequate explanation has yet been offered to account for it.

C. Habit variations caused by the introduction of impurities.

The effects of added impurities on the habit of barium nitrate are difficult to observe since a slight change in the rate of evaporation may have a more marked effect than the strongest concentration of effective impurity. Thus, it was found that of all the different substances which tend to enlarge the 100 planes, only the manganate, permanganate and carbonates showed the effect when the rate of evaporation was speeded up to correspond to "slow evaporation", mentioned in part A. For this reason, it is possible for different investigators to get entirely different results unless this susceptibility to slight physical change is constantly borne in mind. With most substances previously worked upon by the author, the usual procedure was to settle the question of the habit of the pure crystals under different physical conditions once and for all and then to continue the crystallisation with impurities; with such a procedure with barium nitrate, no consistent results of value are possible. The only means of obtaining a reliable standard of reference is to have a "blank" crystallisation of pure barium nitrate with every experiment.

Results for barium nitrate.

1. Enlargement of the cube planes (relative to 444).

a) This is achieved by the addition of carbonates of the following and possibly other metals: — barium, sodium, calcium, magnesium and iron. By interaction in solution, it is possible that it is simply barium carbonate or even the CO_3^{2-} ion producing the effect throughout. The best results are obtained when there is a slight precipitate at the bottom of the vessel, but the effect is appreciable when the solution has been filtered. There is such a minute concentration of any of these salts in

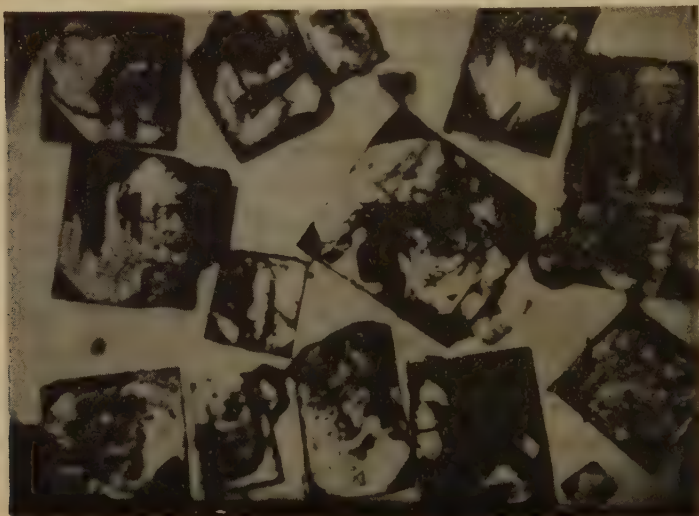


Plate 4. Barium nitrate with FeCl_3 ; slow growth; 20X.

solution with pure water (of the order of one CO_3^{2-} to 400,000 parts of water), that it might be doubted whether such concentrations can possibly have any influence on the habit, but it is known that the presence of other substances modifies considerably the solubility of a carbonate, so that with a saturated solution of barium nitrate, much more carbonate than the above may be expected in the solution. Baryta was found to have a similar effect, but no doubt due to the formation of carbonate.

b) Addition of ferric chloride also enlarges the cube (see plate 4). As the cubes are not uniformly coloured and in parts are colourless, the adsorbed particles are not likely to be molecules of FeCl_3 nor are they HCl , for this has precisely the opposite effect.

c) Addition of methylene-blue. This has been previously noted (6). The dye is heavily adsorbed at the ends of the cube axes and frequently gives rise

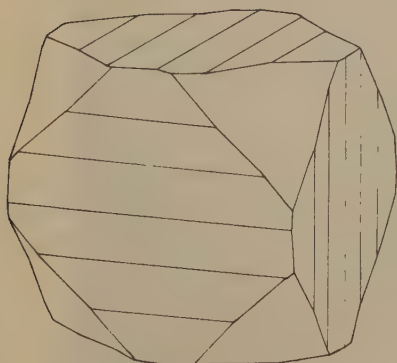


Fig. 6. Barium nitrate with methylene-blue; slow growth.

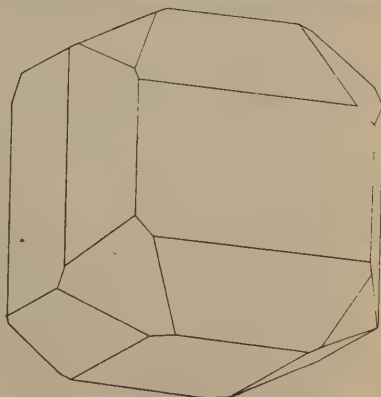


Fig. 7. Barium nitrate with a carbonate or a manganate; slow growth.



Plate 2. Barium nitrate with methylene-blue; slow growth; 20X.

to the maltese-cross-like formations which have been commented upon in part A. (Figs. 5 and 6; also plate 2.) The "cube" faces of these crystals are peculiarly striated, in the manner shown by one or two of the crystals photographed in plate 2. On examination, the striations are

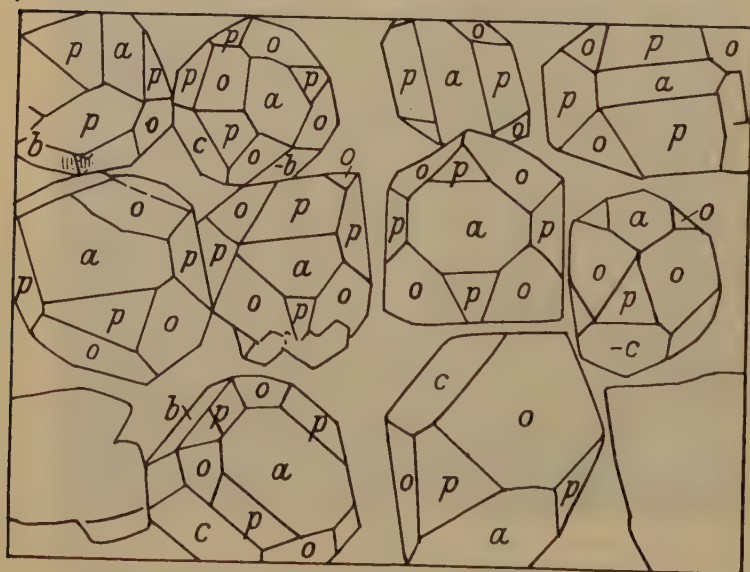
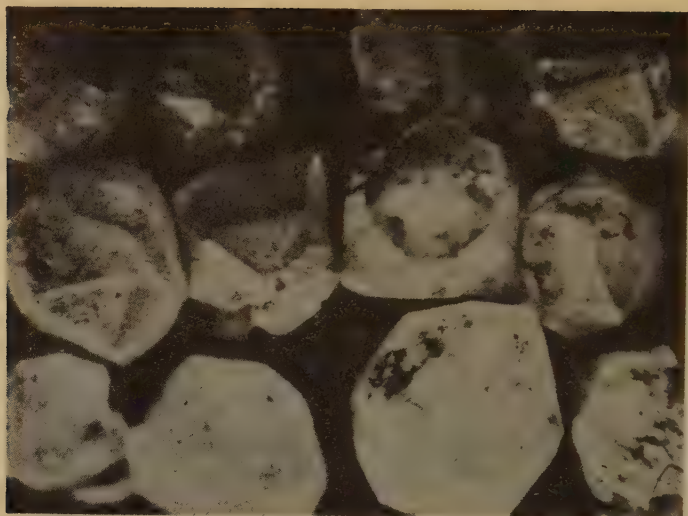


Plate 4. Barium nitrate with Na_2MnO_4 ; slow growth; $25\times$.

found to be due to a set of pyritohedron planes which are even better developed than the cube faces. Measurements of a large number of angles indicate that the indices approximate to a remarkable degree of accuracy to the semi-vicinal form, $\{46.1.0\}$. (See similar result for lead nitrate.)

d) Addition of barium (or sodium etc.) manganate (plate 4 and key; also fig. 7). This impurity resembles the carbonates as far as solubility is concerned. In the presence of a large deposit, crystals of barium nitrate, even in less favorable circumstances than usual, are of the cubic type. 240 is also fairly well developed. Lest it be thought that the effect is due merely to the presence of a bulky precipitate, it should be noted that a similar precipitate of barium sulphate has no apparent effect.

e) Addition of barium (or sodium or potassium) permanganate (fig. 8). These salts are all soluble in water, and as the effect is similar in each case; it is due either to molecules of barium permanganate or to the permanganate ion, MnO_4' itself. On account of the lesser solubility of the

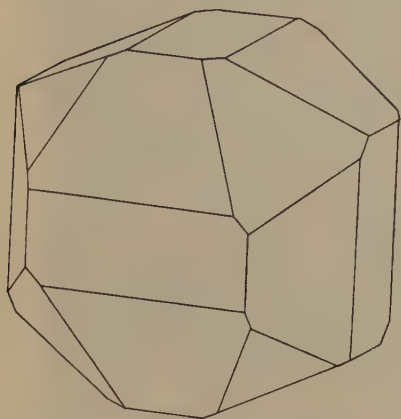


Fig. 8. Barium nitrate with a permanganate; slow growth.

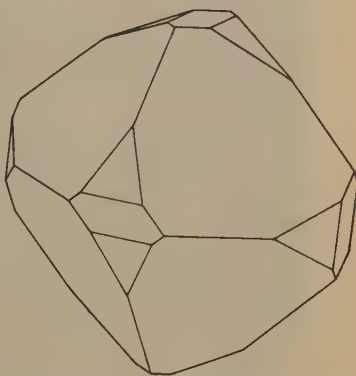


Fig. 9. Barium nitrate with potassium ferricyanide, etc.; slow growth.

potassium salt, the effects cannot be carried to the same limit as with the other two. In a strong concentration of MnO_4' , say with 5 gm. or over, per 400 ccs. of solution, the largest form on the crystal is {240}, while there is little to choose between {400} and {444}. Should crystallisation proceed rather more rapidly, so that in ordinary solutions the 400 and 240 would be just disappearing, 400 will be found to be slightly enhanced, and 240 quite definitely better than 400.

f) Urea, in the opinion of Walcott, (7), tends to increase the predominance of the 444 planes. In the present work, this was not found to be the case. The effect is so small as often to pass unnoticed, but on several occasions, in strong concentrations of urea, there appeared to be a slight but definite enlargement of 400 and 240, (this may mean a slight suppression of 444).

g) The presence in solution of small quantities of congo-red causes an increase in the relative importance both 400 and 240. In addition, the 244 planes have a slightly better chance of appearing. The effect seems to be that of an all-round increase in the minor forms, as with \bar{K} -alum grown in the presence of amyl alcohol. The habit is more than usually tetrahedral (plate 5).

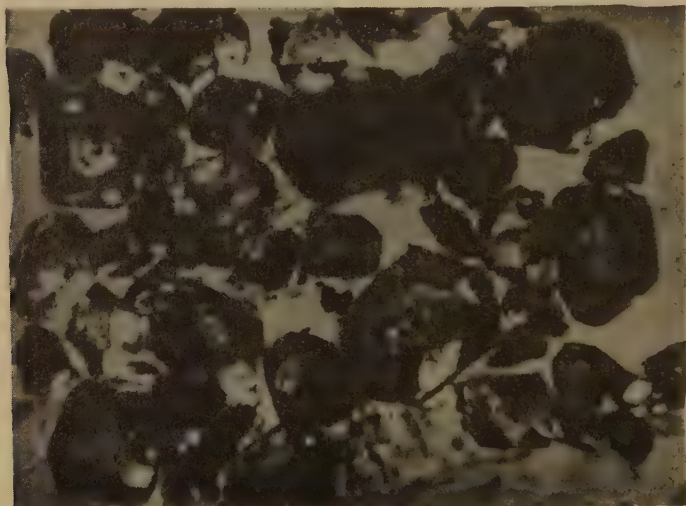


Plate 5. Barium nitrate with congo-red; slow growth; 20 \times .

2. Decrease in the relative size of the 400 planes.

a) By addition of hydrochloric acid. The effect of this is to inhibit 400 even under very favorable circumstances. As relatively large clear crystals are formed in a short time, the increased rate of vaporisation due to the addition of HCl may be the cause, since it has been emphasised that with increased speeds of growth, the cube (and 240) planes tend to disappear. Strong concentrations of some other acids, e. g. acetic, tartaric and oxalic acids may also have an effect, though this is only slight and nitric acid has no effect at all to be observed.

b) Addition of barium (or sodium or potassium) chlorate. The 400 planes are lessened to extinction by what appears to be the chlorate, ClO_3 ion. This is possibly due to adsorption of ClO_3 ions upon the 444 planes in the place of NO_3 ions, in this way resembling the adsorption of RO_4 etc. on the 444 planes of sodium chlorate. Similar remarks apply to c).

c) Addition of barium (or sodium or potassium) perchlorate. Here the ClO_4^- ion is probably at work. It should be noted that in both this and the chlorate, the 210 plane does not appear to suffer like the 100 and is usually bigger than it. This fact does not seem to accord with the adsorption of ClO_3^- or ClO_4^- on-111-theory, for if this were the case, 111 would grow and push out 100 and 210 equally.

d) By addition of safranine. With comparatively minute quantities of this dye, such that the solution is tinted a medium pink, 100 is greatly lessened. In addition, the habit of the crystals is very markedly tetra-

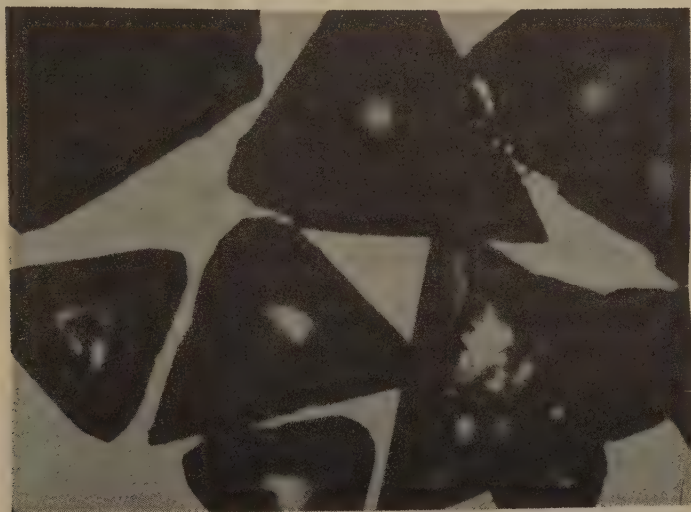


Plate 6. Barium nitrate with quinine; very slow growth; 20 \times .

hedral, more so than usual. Over a large number of crops 211 appears a little more frequently, but the impurity is not able to occasion the appearance of this face as a general rule.

e) Addition of quinine. When quinine sulphate is added to barium nitrate in solution, a precipitate of barium sulphate is formed and the solution, on standing, seems to lose nitric acid and an oily substance is left. In the presence of these oily drops, which themselves crystallise after a time, barium nitrate grows without a trace of 100 planes, though 210 is sometimes present, and the habit of the 111 planes is remarkably tetrahedral, on many crystals there being only the one tetrahedron present (plate 6).

3. Increase in 210 with 100 practically unchanged.

a) With potassium ferricyanide, K_3FeCy_6 , present there is always a preponderance of 210 over 100. Thus, with moderately slow rates of growth, when, in a pure solution, 100 would be very small and 210 less, 100 is the same but 210 is distinctly bigger (fig. 9). Under conditions in which the habit would be cubic, the cube planes are well developed, so as to exceed the 111 planes, but 210 planes are bigger than either.

b) Potassium ferrocyanide, K_4FeCy_6 . When this is the impurity, the effect on the habit of barium nitrate is similar to that of the ferricyanide, if not quite to the same extent, 210 being equal to or bigger than 100. In addition, a new double compound of the two constituent salts is formed. It has as yet not been found possible to state definitely what the molecular formula of this double salt is. The following data have so far been accumulated.

Density	2.65 ₆ . . . (mean of 2.644 and 2.668).
Symmetry	cubic, tetrahedral.
Colour	Pale Yellow. Singly refracting.
Habit	Tetrahedron, and cube, about equal.
Molecule contains	NO_3 , $FeCy_6$, Ba , H_2O .
Analysis gave:	
Water	44.42 and 44.26% . . . av. 44.34% by weight.
Barium	44.68%.

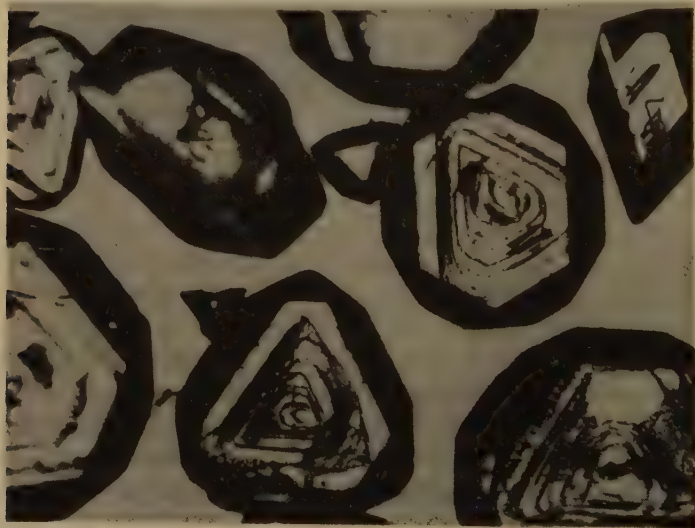


Plate 3. Barium nitrate with $AlCl_3$; slow growth; 23 \times (compare Plate 4).

Dr. Náray-Szabó while at Manchester, kindly examined a crystal by the rotation method in a beam of X-rays, but the structure proved to be very complex and the unit cell about 24 \AA corresponding to a molecular weight of several thousands.

c) The following impurities also tend to increase the 210 planes (fig. 9).

Potassium chromate;

Potassium dichromate;

Barium chromate;

Barium chromate, rendered more soluble by HNO_3 .

4. The following substances do not appear to exert any effect:

Stannous chloride.

Aluminium chloride.

Barium chloride.

Nitric acid.

Sodium nitrate.

Copper nitrate.

Barium sulphate.

Potassium dithionate.

Rochelle salt.

Boric acid.

Picric acid.

Glycerol.

Ethyl alcohol.

Amyl alcohol.

Bismarck brown.

Quinoline yellow.

Naphthol yellow.

Night blue.

p-Nitrophenol.

Indigo.

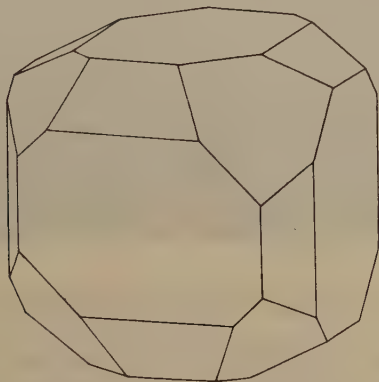


Fig. 10. Lead nitrate with congo-red; slow growth.

Results for lead nitrate.

1. The cube is increased.

a) By addition of congo-red, or of safranine (fig. 10).

Congo-red turns the solutions a deep purplish black. The dye seems to inhibit crystallisation for a considerable time and when the crystals appear, they show 100 and 210 both enlarged. They appear more than usually tetrahedral, too. Safranine behaves similarly, but to rather a less extent. With safranine in the solution, the surface of the liquid

acquires remarkable strength, for crystals of the very heavy lead nitrate up to 3 or 4 mm. diameter are found suspended from it. It is interesting to learn that this has nothing to do with the habit-changing properties, for solutions containing Bismarck brown also possess great strength of surface, though in this case, there is no change of habit.

b) By the addition of methylene-blue.

The action of methylene-blue on the habit of lead nitrate was first noticed by Gaubert and may now be regarded as a classical example of habit variation, in much the same way as the action of urea on sodium

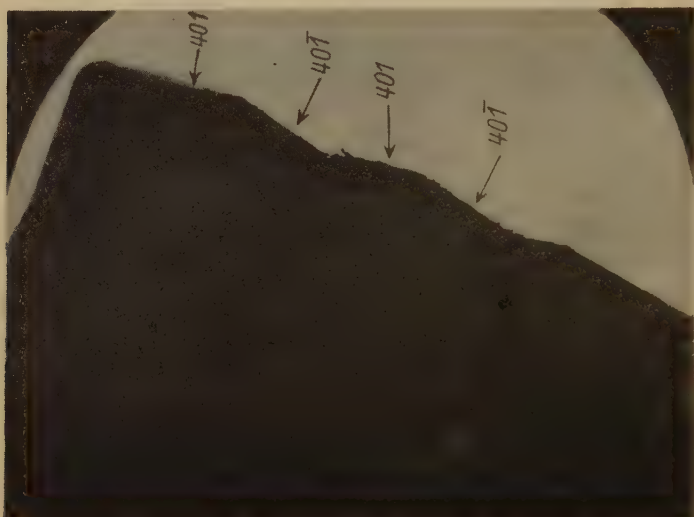


Plate 7. Lead nitrate with methylene-blue; showing 401 and $40\bar{1}$; $42\times$.

chloride. The effect is described as the production of cubes instead of the usual octahedral habit. The crystals grown by the author at first glance seemed to fall in with this description, many large specimens up to 2 cm. diameter being grown by evaporation at 22°C , also at room temperature, (roughly 15°C) and again at 30°C . Careful inspection of all these crystals showed, however, that the striations parallel to the cube edges, which have been remarked upon by previous workers, are due to the "cube" faces being built up of an oscillatory repetition of the faces of a low pyritohedron. Further investigation showed that the "cube" corners did not in any single instance possess a true rightangle. Measurements were carried out on the reflecting goniometer and the average

of ten angles, all from good readings, gave $hk0$ to $h\bar{k}0 = 27^\circ 56'$. Since than $\frac{27\ 56''}{2} = 0.2490$ the pyritohedron is $\{440\}$, or $\{404\}$. A somewhat similar result was obtained for barium nitrate with methylene-blue but in this case the pyritohedron is, to a very close approximation, $\{46.4.0\}$ and there are also good 100 faces. With lead nitrate, 100 is completely cut out by 440. Plate 7 shows a crystal of lead nitrate photographed almost vertically above a "cube" face. The arrangement of 440 planes is shown clearly.

2. The cube planes are decreased.

a) By potassium or sodium chlorates. Just as these impurities tend to eliminate the 100 planes on barium nitrate, so also they do with lead nitrate, the 240 being better developed than 100.

3. No effect is observed with the following;

nitric acid	}	no habit change but crystals grow large and clearer.
hydrochloric acid		
tartaric acid		
picric acid		
naphthol yellow		
copper nitrate		
sodium nitrate		
sulphuric acid, ($= PbSO_4$)		
boric acid		
potassium chromate		
potassium ferricyanide		
indigo		
night blue		
Bismarck brown, (although surface of solution is greatly strengthened; see also effect of safranine).		

Discussion.

Investigators have sometimes adopted theories concerning habit variation which, while sufficient to cover their own observations carried out over a restricted field, have failed to account for observations of other investigators who have used different materials. While it is possible that all habit changes caused by the introduction of impurities to a solution are to be traced to adsorption of one kind of particle or another, it is more convenient to divide the observed phenomena into different classes according as the *modus-operandi* appear to differ, one type from another. Using material accumulated in this and two previous researches, together

with some data of other workers and a few experimental facts not yet published, it has been found that the various observations on habit change can be included in three classes. These are, briefly:

1. Those cases which can readily be explained as being caused by adsorption, often of a known ion or molecule, upon one set of planes. It is not easy to visualise any other result than that of a retardation of the rates of growth normal to these planes, with their consequent enlargement on the crystal.

2. The more complex types in which, through whatever cause, there is an acceleration of the rates of growth of certain planes, the latter thus tending to be annihilated on the growing crystals. In the limit, it is possible for a plane to push forward so rapidly that dendritic growths are formed.

3. The type in which a number of planes, associated about an axis or face-normal of the crystal, are affected together. There is usually an optimum effect, experienced along the axis, while other planes are affected in proportion to their angular distance from this direction.

It will be seen that the mutual solubility of crystallising solid and impurity is not included in the above general survey. Now it has been advanced by Walcott, (7), that impurities caused the habit changes through their solubilities differing from those of the pure substances crystallising, a substance with greater solubility than the crystals causing these to assume a simple habit, and vice-versa. A restricted view of the field might lead to such a conclusion but so many exceptions to this rule can be found that it cannot be considered as valid. His emphasis of the importance of the water molecules in the surface-reactions which go to produce these effects is probably well chosen, though direct experimental evidence of the part played by water is yet lacking. Some examples to illustrate the three classes enumerated above will now be given.

Class 1. There are probably more experimental observations which belong to this class than there are to any other. Thus:

The effect of RO_4 and related ions on the 111 planes of $NaClO_3$.

Methylene-blue on 100 , etc. of $Ba(NO_3)_2$ and on 410 of $Pb(NO_3)_2$.

$BaMnO_4$ on the 100 planes of $Ba(NO_3)_2$.

$FeCl_3$ on the 100 planes of $Ba(NO_3)_2$.

Quinine, or safranine on the 111 , (not $1\bar{1}\bar{1}$) planes of $Ba(NO_3)_2$.

ClO_3' on the 001 planes of K_2SO_4 (considerable increase in 001 , details not yet published).

ClO_3 on the 0001 planes of $K_2S_2O_6$ (considerable increase in 0001 , details not yet published).

Alkalis on the habit of K -alum (3).

Bismarck brown on the habit of K -alum (3) etc.

Lash and France, (8), have laid down the rule that all cases of habit variation are specific to the crystal and the impurity and that it is thus impossible to predict the consequences of adding an untried impurity to a given crystallising solution. While this is substantially true at the present stage of knowledge of the laws governing these effects, it is certain that with a widening of the experimental field, the seemingly chaotic collection of gathered data will fall into order. As an example in passing, the progress of the author's work on the effect of impurities on the habit of NaClO_3 was greatly assisted by the idea, conceived at an early stage in the research, that the determining factor was an ion of the type RO_4 or which bore some relationship to this ion. Ultimately a whole series of these ions was found and though exceptions to the rule, such as the MnO_4' and PO_4''' ions were encountered, these themselves are of special interest as presenting a new problem (4).

There are other conditions set by Lash and France. Thus: adsorption takes place most readily on planes containing atoms or ions of the same sign: the presence of strong polar groups facilitates the process: adsorption will only occur where there is a correspondence between dimensions in the plane of the growing crystal and the impurity. The above conditions would appear to fit in with most of the facts known about adsorption phenomena falling into the first class, described above, and most likely with those in other classes too, but the mechanism of the reactions in some of the latter is at present too obscure to assume that all these conditions are invariably necessary.

Class 2. It is not always easy to decide whether a given effect on a crystal is due to a slowing down of the rate of growth of a certain face or to acceleration of the rate of growth of another face. Thus, the effect of the chlorates and perchlorates on barium nitrate crystals is the virtual elimination of the 400 plane. This, as mentioned previously, may be due to adsorption of ClO_3' or ClO_4' ions on the 441 planes, resulting in an increase in the predominance of the latter, in which case, it were better included in the previous class, but it may as readily be considered due to stimulation of growth normal to 400. As 240 does not appear to suffer to the same extent as 400, this may be the better explanation. This applies also to the action of the same ions on lead nitrate.

The action of the carbonates on barium nitrate may be regarded as falling into this class, for not only is 400 enhanced, but 240 also, while experiments carried out with the re-growing of crystals, rounded by solution, indicate that 244 is also favoured by the presence of these impurities. For all these planes to be benefitted simultaneously it is only necessary to postulate

that the 111 planes are being stimulated to grow, in a direction normal to themselves, to their own partial extinction.

Sometimes, the plane whose growth-rate is being accelerated is a subordinate one. In this case, all that happens is the disappearance of this plane without any special change in the remaining faces of the crystal; thus, the effect of $AlCl_3$, $FeCl_3$, and the several acids on the habit of *K*-alum, results in the elimination of 110. At other times, the stimulated plane is the predominant one and the result then is (as in the carbonate example above), that all the minor forms are benefitted at the expense of the (formerly) predominant one. Coming into this class are those cases which have been described in previous papers as apparently caused by a general inhibiting effect, which, applied to all crystal planes alike, results in an all-round bettering of the minor forms.

Examples are¹⁾: congo-red on the habit of barium nitrate.

congo-red or safranine on the habit of lead nitrate.

methylene-blue on the habit of sodium chlorate.

In extreme cases, a plane may be so stimulated that its growth rate is of a different order of magnitude to those of other planes. When this occurs, irregular and dendritic growths are formed. Such is the case, mentioned by Reinders, (9), with silver chloride. The pure crystals grow as cube-octahedra; with methylene-blue, there are dendrites formed which, from an inspection of the excellent photographs included in his paper, appear due to a rapid extension along normals to 111; with congo-cornith, the rapid growth would seem to have followed the cube normals.

Class 3. Examples of this class are found in:

The action of quinoline-yellow on potassium sulphate. In this case, the direction of maximum effect is the normal to 010, and this plane is considerably enhanced, but so are 034, 024 and 044. In a strong solution of the dye, the crystals are all tabular on 010, 034 or 024.

The effect of the MnO_4^- ion on the habit of barium nitrate is a possible example of this type, for 210 is much enhanced, with 100 less so.

A possible reason for the simultaneous improving of several faces at a time is the presence of certain structural similarities in these different faces, such, for example as possession of certain dimension in common

1) Mr. W. G. Adam, of the Tar and Ammonia Products Works, Beckton, London, E. 6., has just sent me a copy of his patent-specification no. 330, 947, of March, 20, 1929, in which an interesting example of class 2 is detailed. In the presence of ferric iron and acid in small traces, ammonium sulphate grows as long prisms (axis apparently [001]). These long hexagonal needles pack well, there being a high percentage of void spaces, thus lessening the tendency of this salt to "cake" in bulk.

or the equivalence of attracting power of an ion or group when situated in different planes.

As a final illustration of the complexity of the problem, the behaviour of methylene-blue towards different crystals is instructive. With $AgCl$, as just stated, a slow growing plane, the 111, is made to shoot out and form dendrites; with $NaClO_3$, all the minor forms are augmented, due probably to a speeding up of the growth-rate of 100; with $Pb(NO_3)_2$, there appears to be a more straightforward adsorption effect of the first type considered in the present discussion.

Saylor, (10), has put forward the view that adsorption effects on crystal surfaces fall into series of similar types. Thus, the H^+ ions have effects on all the different crystallising substances while the OH^- ions have the opposite effect. While accepting this contention of Saylor's in the main, it should be realised that, so far as the evidence goes, neither H^+ , OH^- , nor any other ion, is able to affect all crystallising substances regardless of structure and lattice-dimensions, while examples of two very similar ions having widely differing effects, as, e.g., SO_4^{2-} and SeO_4^{2-} on the 111 planes of sodium chlorate, are common. With these restrictions, it is probable that many such series as are advanced by Saylor will be found. Two such, which the author can call to mind, are given by RO_4 (etc.) on $NaClO_3$ and the action of the various acids in eliminating 110 from alum crystals.

During the course of the present work, up to the time of writing, the following numbers of separate crystallisations have been carried out:

on pure barium nitrate	89
on barium nitrate with impurities	320
on lead nitrate, (altogether)	111
total	520

Summary.

Part A. The apparently erratic choice of habit when barium nitrate crystallises from solution is investigated and the effect traced to two factors; (a), the influence of atmospheric humidity, or other means of controlling evaporation. (At very slow rates of evaporation, the crystals grow as cubes. Under practically all other conditions they consist almost exclusively of 111, with 111); and (b), the frequent presence in the crystals from which the solutions are prepared, of slight traces of $BaCO_3$. This tends to reduce somewhat the preponderance of the 111 planes. The habits of barium and lead nitrates under different conditions of growth are discussed.

Part B. A discussion on the symmetry of these crystals, with some observations of the author.

Part C. Habit variations in crystals of barium and lead nitrates through the addition of diverse impurities. These, and other instances cited by the author, are, for clearness, grouped into three classes, the *modus operandi* of the effects apparently differing in each class.

The views of several other workers in this field are discussed in the light of the examples given.

Manchester, August 1930.

References.

1. L. Wulff, *Z. Krist.* **4**, 439. 1880.
2. A. Scacchi, *Pogg. Ann.* **109**, 366. 1860.
3. H. E. Buckley, *Z. Krist.* **73**, 443. 1930.
4. H. E. Buckley, *Z. Krist.* **75**, 45. 1930.
5. A. J. Walcott, *Am. Min.* **2**, 221. 1926.
6. P. Gaubert, *Rev. Scient.* **48**, 74. 1910. (also *Rév. Gén. pur et appliq.* **37**, 357, 1926. and *C. r.* **147**, 4483. 1908.
7. A. J. Walcott, *Am. Min.* **11**, 259. 1926.
8. M. E. Lash and W. G. France, *J. physical Chem.* **34**, 724. 1930.
9. W. Reinders, *Z. physikal. Ch.* **77**, 627. 1914.
10. C. H. Saylor, *J. physical Chem.* **32**, 4444. 1928.

Received 3rd September 1930.

Künstliche Ätzfiguren des α -Schwefels.

Von

Jiří Novák in Brno (RUS.).

(Mit 5 Textfiguren und 4 Tafel.)

Die vorliegende Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Masaryk-Universität in Brno (Brünn) ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle dem Direktor des Institutes, Herrn Universitätsprofessor Dr. V. Rosický für die Einführung in das Thema, Überlassung der Apparate und des Materials meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Die für Einreihung des α -Schwefels zur disphenoidischen Klasse maßgebenden Beobachtungen wurden von St. Kreutz¹⁾ und V. Rosický²⁾ gemacht. Kreutz untersuchte die Kristalle von Truskavice in Galizien und fand deutlich unsymmetrische Ätzfiguren auf den Flächen 01 {011}. Rosický studierte die Symmetrie der Ätzgrübchen an den Kristallen von Miniera Giona bei Caltanissetta in Sizilien.

Die Ätzgrübchen an den Pyramidenflächen der Kristalle von Giona beweisen durch ihre Form, vorzugsweise aber durch ihre Lichtbilder, unzweideutig, daß der Schwefel, nicht der rhombisch dipyramidalen, sondern der disphenoidischen Klasse angehört.

Rosický schreibt: »Man kann nun fragen, welche Form die künstlichen, durch verschiedene Ätzmittel bewirkten Ätzfiguren des Schwefels haben und welche die Form ihrer Reflexe ist; weiter wäre wichtig zu wissen, ob man an den verschiedenen Disphenoidflächen durch künstliche Ätzung auch verschiedene Ätzfiguren bekommt, wie es bei den natürlichen Ätzfiguren der Fall ist.«

Meine Abhandlung stellt einen Beitrag zur Lösung der Frage über die künstliche Ätzung des α -Schwefels dar.

Gleichzeitig mit Rosickýs Arbeit erschien von P. Niggli³⁾ eine ausführliche Abhandlung über Kristallisation und Morphologie des rhombischen Schwefels. Der Verfasser ist der Meinung, die *S*-Atome im Schwefel sind vermutlich in Ecken von Bisphenoiden angeordnet, und die Schwerpunkte der Bisphenoiden gehören ihrerseits bisphenoidisch zusammen.

1) St. Kreutz, Ref. N. Jb. Min. 1918. 430. 2) V. Rosický, Über die Symmetrie des α -Schwefels. Z. Krist. 58, 143. 1923. 3) P. Niggli, Kristallisation und Morphologie des rhomb. Schwefels. Z. Krist. 58, 490. 1923.

Die Arbeit von H. Mark und E. Wigner¹⁾ erfordert eine Ergänzung und Revision im Sinne der neuen Erkenntnisse.

Die Versuche über Kristallverdampfung vom rhombischen Schwefel hat G. Aminoff durchgeführt²⁾. Schwefelkristallkugeln wurden im Vakuum bei der Temperatur von etwa 400° teilweise verdampft und die auftretenden Verdampfungsflächen bei verschiedenen Stadien goniometrisch studiert. Die Verdampfungsflächen sind ebene Flächen und entsprechen den wichtigsten Kristallflächen. Andeutung der Hemiedrie wurde von Aminoff nicht beobachtet.

Eigene Beobachtungen.

Mein Untersuchungsmaterial stammte von Girgenti; bei Vorversuchen wurden künstlich dargestellte Kristalle benutzt.

Als Lösungsmittel bewährten sich nur die sehr langsam wirkenden Flüssigkeiten. Folgende Flüssigkeiten wurden bei verschiedenen Temperaturen ausprobiert: Schwefelkohlenstoff CS_2 , Äthyläther $(C_2H_5)_2O$, Anilin $C_6H_5NH_2$, Stickstoffsäure HNO_3 , Toluol $C_6H_5CH_3$.

Diese Lösungsmittel, mit Ausnahme von Äthyläther und Schwefelkohlenstoff, erzeugen holloedrische Ätzerscheinungen. Die Versuche über Kristallverdampfung im Vakuum bei der Temperatur von zirka 400° C wurden wiederholt. Man konnte bald feststellen: je langsamer der Lösungsprozeß verläuft, desto vollkommener sind die Ätzfiguren und Reflexe. Aus zahlreichen Versuchen führe ich hier nur diejenigen an, welche Erfolg hatten, d. h., bei welchen die Ätzung deutlich die disphenoidische Symmetrie bewies.

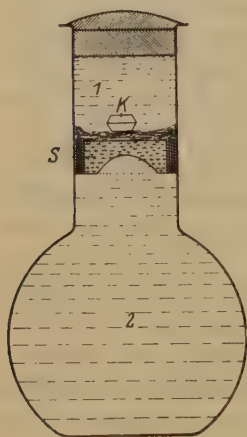


Fig. 4.

Um den Verlauf des Lösungsprozesses zu dämpfen, wurde ein bedeutend kleiner Teil des Gefäßes 1 (vgl. Fig. 4) mit den Kristallen von dem größeren Teile 2 durch eine Zwischenlage (Kork und gepreßte Watte) S getrennt. Die Lösung im oberen Teile des Gefäßes 1 wurde sehr bald mit Schwefel gesättigt, wodurch auf den eingelegten Kristallen unvollkommene Ätzfiguren entstanden. Weitere Ätzung verlief sehr langsam, da die gesättigte Lösung vom Teile 1 nur langsam in den Teil 2 diffundierte und von diesem wieder die ungesättigte Lösung sehr langsam empor-

¹⁾ H. Mark und E. Wigner, Die Gitterstruktur des rhomb. Schwefels. Z. physikal. Ch. **111**, 398. 1924.

²⁾ G. Aminoff, Über Verdampfung von rhomb. Schwefel. Z. Krist. **65**, 632. 1927.

stieg, die Flüssigkeit des Teiles 1 unbedeutend untersättigte und dadurch die Kristalle nur sehr allmählich ätzte. So gelang es, auf den untersuchten Kristallen deutliche Ätzfiguren zu bekommen, deren Symmetrie unzweideutig auf die disphenoidische Klasse hinwies.

Die besten Lösungsmittel sind Mischungen von Äthyläther ($C_2H_5)_2O$ mit Schwefelkohlenstoff CS_2 . Die auftretenden Lösungsakzessorien wurden bei verschiedenen Stadien goniometrisch studiert.

Es wurde für α -Schwefel festgestellt:

a) Durch stark angreifende Flüssigkeiten wurden halbkugel-, nierenförmige und zylindrische, ganz unregelmäßige Korrosionen ausgebildet. Manchmal entstanden glatte, abgerundete Oberflächen.

b) Durch ziemlich langsam ätzende Flüssigkeiten bzw. Verdampfung wurden symmetrische (rhombisch-dipyramidale) Ätzfiguren ausgebildet, nur selten auch hemiedrische.

c) Durch gewisse, sehr langsam (3 bis 4 Monate) und dabei möglichst regelmäßig wirkende Flüssigkeiten entstanden in der Regel die hemiedrischen (disphenoidischen) Ätzfiguren.

d) Bei weiterem Lösen verschwanden die symmetrischen bzw. hemiedrischen Ätzgrübchen, die Flächen wurden glatt und rundeten sich ab.

Alle Messungen wurden mit dem Goldschmidtschen zweikreisigen Goniometer, mit dem verkleinernden Linsensystem, durchgeführt. Die hier beschriebenen Erscheinungen beziehen sich auf zwei Kristalle von Girgenti, deren einer die Kombination $p = 4 \{111\}$, $c = 0 \{001\}$, $s = \frac{1}{3} \{113\}$, $n = 01 \{011\}$, der zweite $p = 4 \{111\}$, $c = 0 \{001\}$, $s = \frac{1}{3} \{113\}$ hatte.

Die Größe der Kristalle war etwa 5—6 mm.

Die Ätzfiguren und ihre Reflexe.

Lösungsmittel 92 T. Äthyläther — 8 T. Schwefelkohlenstoff.

Versuchsdauer: 3 Monate. Siehe Apparatur Fig. 4.

Basis $c = 0 \{001\}$:

Der Charakter der Ätzfiguren an der Basis ist aus der Mikrophotographie Fig. 2 ersichtlich. Die schmalen rhomboidalen Ätzgrübchen sind parallel der Kante cs' verlängert. An ihren längeren Seiten besitzen die Grübchen steilere Flächen als an den kürzeren. Makroskopisch schauen die Basisätzfiguren wie eine feine Streifung parallel der Kante cs' aus. Das Reflexbild der Basisfläche (Tafel 4, Fig. 4) schließt ersichtlich die Symmetrie der Ätzfiguren nach den beiden vertikalen Pinakoiden aus. Das Reflexbild der Basisfläche stimmt mit dem der natürlich geätzten Kristalle (Lit. 2) gut überein, nur ist es nicht so scharf. Der längere Durchschnitt der größeren Ellipse beträgt zirka 6° , der kürzere zirka $3^\circ 30'$.

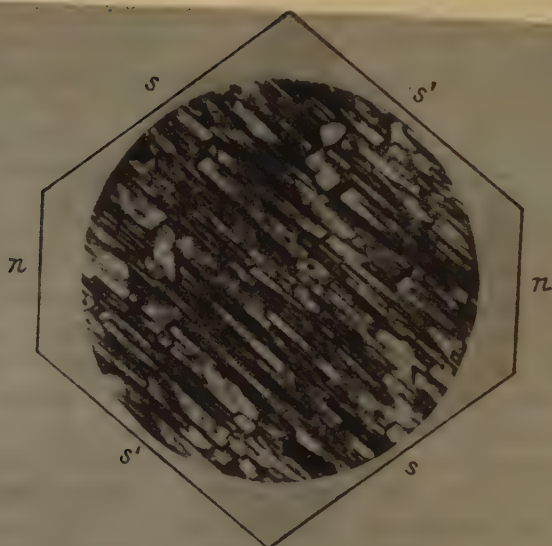


Fig. 2.

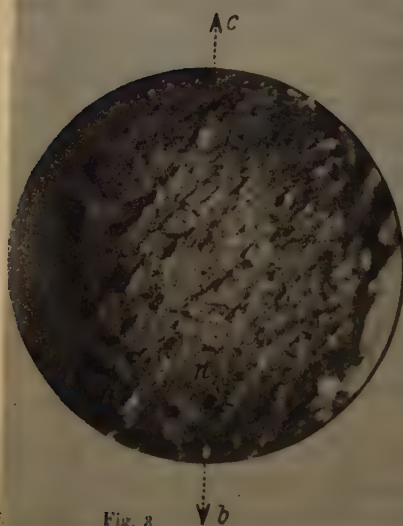


Fig. 3.

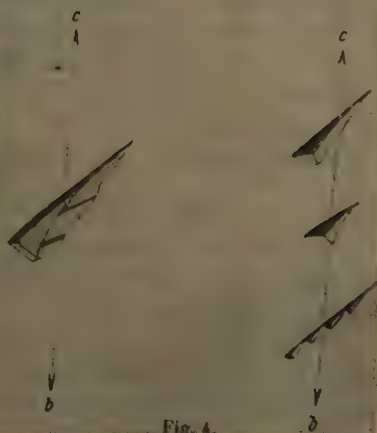


Fig. 4.

Doma $n = 01 \{011\}$:

Besonders bemerkenswert sind die Ätzfiguren des Brachydomas n (vgl. Fig. 3 und 4). Die Ätzgrübchen beweisen durch ihre Orientierung und Form ebenso deutlich wie durch ihre Lichtbilder (Tafel 1, Fig. 2) die Unsymmetrie nach der Ebene $\{100\}$.

Disphenoide s und p :

$s \frac{1}{3}$ (143) und $(\overline{1}\overline{1}\overline{3})$ sind die Flächen des rechten Disphenoides. Die nur mit Hilfe der Lupe sichtbaren Ätzgrübchen sind parallel der Zone $[esp]$, senkrecht also zur Kante es , verlängert und haben einen zum Pol zugespitzten, seitlich wenig gerundeten, tränenförmigen Umriss. $s' \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ (143) und $(\overline{1}\overline{1}\overline{3})$ sind Flächen des linken Disphenoides. Die Ätzgrübchen sind senkrecht zur Zone $[es'p']$, also parallel zu der Kante es' , verlängert, mit einem schmal rhombischen, zu beiden Seiten scharf spitzigen Umriss, sie sind bedeutend kleiner und seltener als bei s . Die Auflösungsgeschwindigkeit der s' -Flächen ist also deutlich schwächer als diejenige der s -Flächen. In Übereinstimmung mit dieser Entwicklung der Ätzfiguren an s und s' (vgl. Fig. 5) sind auch die Lichtbilder dieser Flächen durchaus verschieden, wie es aus Tafel 1, Fig. 2 ersichtlich ist. Während am s das Lichtbild von kurzen, wenig gekrümmten, senkrecht zur Zone $[esp]$ laufenden Reflexzügen gebildet ist, beobachten wir am s' scharfe, scheinbar disymmetrische Reflexzüge, die parallel der Zone $[es'p']$ orientiert sind.

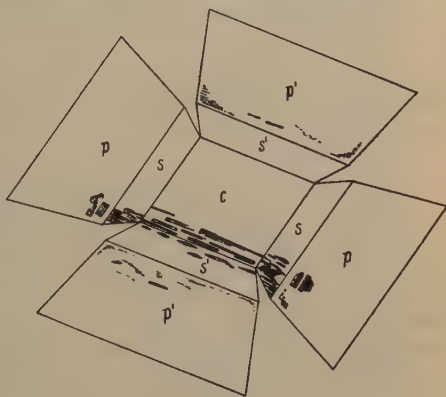


Fig. 5.

Bei den Grundspenoiden p und p' sind die Ätzerscheinungen mehr durch ihre verschiedene Intensität als durch die Form der Reflexe und Ätzgrübchen verschieden. Die Ätzgrübchen des linken Disphenoides sind bedeutend kleiner und schmaler als die des rechten (Fig. 7).

Die von Rosický erwähnte Pseudosymmetrie der Reflexe der Basis und der Disphenoide findet auch bei unseren Reflexbildern statt. Die Reflexe der Basis c und des linken Disphenoides s' sind annähernd disymmetrisch, während die Reflexe der rechten Disphenoide s, p und des linken Disphenoids p' scheinbar monosymmetrisch sind. Demgegenüber sind die Reflexe des Brachydomas im Bezug auf die Zone $[cnb]$ ganz unsymmetrisch.

Die Form also sowie die Orientierung der künstlich dargestellten Lösungsakzessorien und ihre Lichtbilder schließen die rhombisch-dipyramidale Symmetrie aus und bestätigen die Zugehörigkeit des α -Schwefels zur disphenoidischen Klasse.

Brno, September 1930.

Eingegangen den 24. September 1930.

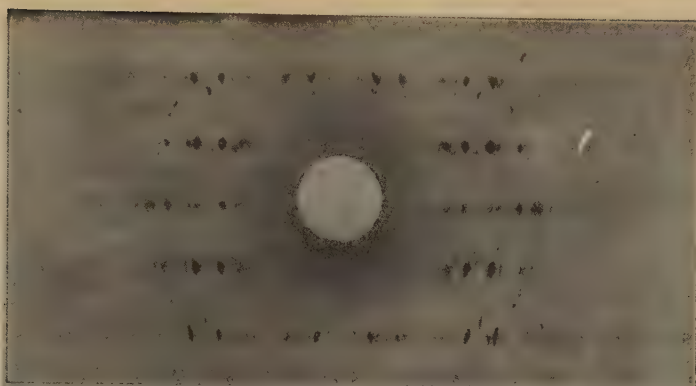


Fig. 1. Methylbixin $\parallel a$ -Achse.

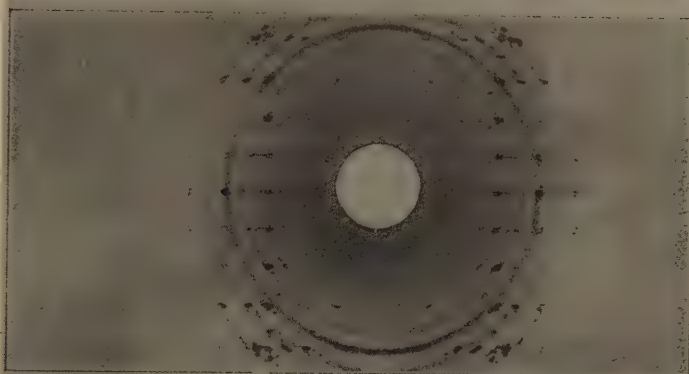


Fig. 2. Methylbixin $\parallel b$ -Achse.



Fig. 3. Methylbixin $\parallel c$ -Achse.

Als Dichte fanden wir nach der Schwebemethode $1,10 \text{ g/cm}^3$ und berechnen daraus das Molekulargewicht

$$Z \cdot M = \frac{10,48 \cdot 17,59 \cdot 13,4 \cdot 1,10}{1,65} = \frac{2470 \cdot 1,10}{1,65} = 1647 \pm 2,5\%.$$

Setzen wir $Z = 4$, nehmen also an, daß vier Moleküle in der Elementarzelle sind, erhalten wir für $M = 412 \pm 2,5\%$, während nach der angegebenen Formel $C_{26}H_{32}O_4$ sich errechnet $M = 408$. Die von P. Karrer¹⁾ diskutierte Formel $C_{24}H_{30}O_4$ würde $M = 382$ verlangen.

Ludwigshafen a. Rhein und Zürich.

Eingegangen am 18. Juli 1930.

¹⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer und Th. B. van Itallie, *Helv. chim. Acta* **12**, 742. 1929.

Methods in Crystal Analysis.

I. Fourier Series and the Interpretation of X-ray Data.

By

A. L. Patterson in New York.

§ 1. Introduction.

The technique of the determination of crystal structure from absolute measurements of X-ray reflection intensity has been brought to a high state of perfection by the work of W. L. Bragg¹⁾, and his collaborators. Their method determines the parameters defining the positions of the atoms constituting the crystal in question; certain assumptions as to the distribution of electrons in the individual atoms being involved. Recently, W. L. Bragg²⁾ has shown how this procedure can be supplemented and also to some extent abbreviated by the use of Fourier analysis.

Since 1925 the writer has been interested in the direct application of Fourier analysis to crystal structure problems without the aid of parameter determination. In this and the succeeding paper certain results are presented which seem to remove a few of the difficulties which such an application presents.

The present paper will confine itself to the discussion of certain properties of the Fourier series, and to a statement in its terms or some of the problems of crystal analysis. In the second paper, the mathematical foundation for W. H. Bragg's "enhancement principle"³⁾ will be developed, and the distribution associated with certain arrangements of the coefficients will be discussed.

No attempt will be made to give a historical summary of the use of Fourier series in crystal analysis as several are available in the standard literature⁴⁾.

1) W. L. Bragg and J. West, *Z. Krist.* **69**, 448. 1928. 2) W. L. Bragg, *Pr. Roy. Soc. (A)* **123**, 537. 1929. 3) W. H. Bragg, *Nature* **121**, 327. 1928.

4) e. g. P. P. Ewald, *Handbuch der Physik* **24**, 284 et seq. 1927. — A. H. Compton, *X-rays and electrons*. 1926. — W. L. Bragg, loc. cit.

§ 2. The Three Dimensional Fourier Series.

We shall consider any property of a crystal which can be represented by a real or complex single valued function of the coordinates, i. e. $P(x_1, x_2, x_3) = P(x_i)$. The function $P(x_i)$ can then be represented¹⁾ by the Fourier series²⁾

$$(1) \quad P(x_i) = \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3}^{\infty} \pi(h_i) \exp 2\pi i \sum_1^3 \frac{h_i x_i}{a_i}.$$

The coefficients $\pi(h_i)$ are in general complex and are defined by the expression:

$$(2) \quad \pi(h_i) = \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \iiint_0^{a_i} P(x_i) \exp \left[-2\pi i \sum_1^3 \frac{h_i x_i}{a_i} \right] dx_1 dx_2 dx_3.$$

In discussing a crystal property in terms of the function $P(x_i)$ we are concerned only with the crystal as a whole — a complex of nuclei and electrons with a periodic structure. We do not concern ourselves at all with the individuality or possible individuality of the atoms or molecules which make up that complex.

If we know the periods a_i and also all the coefficients $\pi(h_i)$ we have a complete description of the crystal as far as the property $P(x_i)$ is concerned. The three dimensional array, in which the coefficients $\pi(h_i)$ can be arranged, will be written

$$(3) \quad (((\pi(h_i)))).$$

If the function $P(x_i)$ is everywhere real, we shall have the relation

$$(4) \quad \tilde{\pi}(h_1 h_2 h_3) = \pi(\bar{h}_1 \bar{h}_2 \bar{h}_3)$$

where $\tilde{\pi}$ represents the conjugate complex of π .

The symmetry properties of any given crystal will introduce further relations between the coefficients in the array (3). These can readily be derived when the coordinates of the equivalent points³⁾ for the space group in question are known.

We shall assume that an expansion of the type (1) exists for any function $P(x_i)$ with which we are concerned. This is reasonable, since any property of the crystal must be periodic in the translations a_i of the primitive cell, and can possess at the most a finite number of discontinuities within that cell⁴⁾.

1) We shall confine ourselves here to structures which can be referred to orthogonal axes. The extension to other types is simple. 2) cf. W. Duane, Pr. Nat. Acad. Washington **11**, 489, 1925. In future when there can be no ambiguity, the summation limits and indices will be omitted. 3) R. W. G. Wyckoff, Analytical Expression of Results of Theory of Space Groups (2nd Edn.). Washington 1930.

4) E. W. Hobson, Theory of Functions of a Real Variable. Cambridge 1921 and 1926, 2.

If for example we identify $P(x_i)$ with $\sum \sum \psi_i \psi_k^*$ of the Dirac-Schroedinger theory, we can further state that it is finite and continuous everywhere; and that, in any case which we are likely to meet, all its derivatives will be continuous.

In discussing properties of the three dimensional Fourier series it will in general only be necessary to consider analogous properties of one dimensional series. The extension of any result which we obtain for the one dimensional series can usually be carried out directly following the examples given in lectures given by D. Hilbert¹).

It is now necessary to discuss which of the properties $P(x_i)$ of the crystal can be connected with the observed diffraction effects of X-ray analysis. In the ordinary terminology of that subject, a set of quantities $F(h_i)$ are defined and are called the F -factors for the various planes (h_i) of the crystal. The F -factor for any given plane is the ratio of the wave amplitude scattered at the reflecting angle by all the atoms in the unit cell, to that which would be scattered by a single electron according to the classical formulae under the same conditions. It is not necessary here to discuss the determination of $F(h_i)$ from the experimental observations as it has been the object of many special studies²).

Let us now consider a density distribution of similarly bound classical electrons given by

$$(5) \quad \varrho(x_i) = \sum \sum \sum' \alpha(h_i) \exp 2\pi i \sum \frac{h_i x_i}{a_i}$$

and calculate the F -factors which would be expected for such a distribution. We find that

$$(6) \quad F(h_i) = |\alpha(h_i)|.$$

Thus if we can associate appropriate phase factors with the measured values of $F(h_i)$ we can determine the coefficients $\alpha(h_i)$ and hence the function $\varrho(x_i)$. This function is usually known as the "scattering power", but could be more exactly termed, "the equivalent distribution of classical electrons for the wavelength concerned".

The work of James, Waller, Hartree, Wentzel and their collaborators³) has shown that there is close association between this

4) See M. Born, *Dynamik der Kristallgitter*. Leipzig 1945. First Edition.

2) W. L. Bragg and J. West, loc. cit. — A. H. Compton, loc. cit.

3) R. W. James and E. M. Firth, *Pr. Roy. Soc. (A)* **117**, 62. 1927. — I. Waller and R. W. James, *ibid. (A)* **117**, 244. 1927. — R. W. James, I. Waller and D. R. Hartree, *ibid. (A)* **118**, 334. 1928. — R. W. James and G. W. Brindley, *ibid. (A)* **121**, 455. 1928. — R. W. James, G. W. Brindley and R. G. Wood, *ibid. (A)* **125**, 404. 1929. — G. Wentzel, *Z. Physik* **43**, 4 and 779. 1927. — I. Waller, *Phil. Mag.* **4**, 4228. 1927.

scattering power and the wave mechanical electron distribution predicted by Schrodinger's theory provided that the scattered radiation fulfills certain conditions. It is not the purpose of the present paper to discuss these conditions or to contemplate in detail the theory of the scattering of X-rays by matter. We shall simply define the quantity $\varrho(x_i)$ by the array equation, keeping in mind the fact

$$(7) \quad (((\alpha(h_i)))) \equiv (((F(h_i) \exp[i\delta(h_i)])))$$

that the function $\varrho(x_i)$ merely gives a picture of the diffraction process which is going on within the crystal. The accuracy of such a picture is comparable with the accuracy of the phenomenon in the field of a microscope or ultramicroscope as a representation of the object under observation.

In the crystal problem we have no knowledge of the phases of the quantities $\alpha(h_i)$ ¹⁾ and it is in the determination of these phases that the chief difficulty in structure analysis lies²⁾. W. L. Bragg³⁾ has shown that by making certain assumptions as to the distribution of electrons about the atoms of an inorganic crystal, it is possible to determine these unknown phases in certain cases. Such assumptions are not always justifiable, and often there is considerable difficulty in carrying through the details of his method. It is an object of the present series of papers to make the necessary extraneous assumptions in the simplest possible form, and to investigate then the possibility of carrying out the crystal analysis by Fourier methods.

§ 3. The One and Two Dimensional Aspects of the Three Dimensional Series.

The discussion of the three dimensional Fourier series is usually complicated, and leads to very tedious arithmetical computation. For this reason, it is in general advantageous to discuss two or one dimensional sections of the three dimensional series. Furthermore, the results of X-ray analyses, as obtained from rotation photographs are often in such a form as to make the direct discussion of these one and two dimensional aspects exceedingly simple. Any problem in three dimensional Fourier analysis or synthesis can always be reduced to a number of problems in one or two dimensions.

In the following discussion we shall refer only to projections on the axial planes and along or parallel to the axes. In practice it is often

4) Equ. (6) Supra. 2) P. P. Ewald, Z. Krist. **50**, 429. 1924. 3) W. L. Bragg, loc. cit.

necessary to discuss projections on more general planes and along axes of a more complicated type. This can be done either by transforming to a new axial system or by making a slight generalization of the analysis of the present paper.

There are two two-dimensional aspects of the three-dimensional Fourier series which are of interest. In the one we consider the projection of the quantity $\varrho(x_i)$ on a crystallographic plane of the crystal (for simplicity we use the $a_i a_j$ plane). This projection is given by¹⁾

$$(8) \quad \varrho_0(x_i x_j) = \frac{1}{a_k} \int_0^{a_k} \varrho(x_i x_j x_k) dx_k = \sum \sum \pi(h_i h_j 0) \exp 2\pi i \left(\frac{h_i x_i}{a_i} + \frac{h_j x_j}{a_j} \right).$$

The second two dimensional aspect which we shall call $\varrho(x_i x_j \xi_k)$ gives the actual density variation in the plane $x_k = \xi_k$

$$(9) \quad \varrho(x_i x_j \xi_k) = \sum \sum A(h_i h_j) \exp 2\pi i \left(\frac{h_i x_i}{a_i} + \frac{h_j x_j}{a_j} \right)$$

where

$$(9a) \quad A(h_i h_j) = \sum_{h_k} \alpha(h_i h_j h_k) \exp 2\pi i \left(\frac{h_k \xi_k}{a_k} \right).$$

In the application of the enhancement principle²⁾ to such data we see that in the double series (8) we have direct knowledge of the absolute values of the coefficients from the experimental data. In the double series (9) the coefficients are given by the single series (9a) in which the absolute values of the coefficients are known. The summation over h_k in 9a corresponds to a summation along a "row" in the reciprocal lattice. For discussion of enhancement in the series (9) we have data on the quantities

$$(10) \quad A^*(h_i h_j) = \sum_{h_k} |\alpha(h_i h_j h_k)|.$$

The significance of this expression is clearly brought out below in the discussion of the corresponding one dimensional problem.

There are four simple one dimensional aspects of the three dimensional problem. Of these two are obtained directly from the three dimensional problem. In the first we consider the projection on a line (for simplicity the axis x_k). This is written

1) cf. W. L. Bragg, loc. cit. 2) The term "enhancement principle" is used in the sense of its application by W. H. Bragg (loc. cit.) as generalized in § 3 and 4 of paper II (infra). It is introduced here, before its detailed discussion purely for the sake of brevity.

$$(11) \quad \varrho_0(x_k) = \frac{1}{a_i a_j} \int_0^{a_i} \int_0^{a_j} \varrho(x_i x_j x_k) dx_i dx_j = \sum \alpha(00h_k) \exp 2\pi i \frac{h_k x_k}{a_k}.$$

This is of course the ordinary distribution in layers parallel to a given plane, and the coefficients correspond directly to those whose absolute values are obtained experimentally.

In the second one dimensional aspect we discuss the actual density distribution along a line; e.g. the line parallel to the x_k axis intersecting the $x_i x_j$ plane in $(\xi_i \xi_j 0)$. This distribution is given by

$$(12) \quad \varrho(\xi_i \xi_j x_k) = \sum A(h_k) \exp 2\pi i \frac{h_k x_k}{a_k}$$

where

$$(12a) \quad A(h_k) = \sum_{h_i} \sum_{h_j} \alpha(h_i h_j h_k) \exp 2\pi i \left(\frac{h_i \xi_i}{a_i} + \frac{h_j \xi_j}{a_j} \right).$$

In this case it is not the coefficients $A(h_k)$ of the one dimensional series whose absolute values are directly measured. In practice we notice that the total intensity in a given layer line, i.e.

$$(13) \quad A^*(h_k) = \sum_{h_i} \sum_{h_j} |\alpha(h_i h_j h_k)|$$

is enhanced for certain values of h_k ¹). We see that a knowledge of $A^*(h_k)$ does not determine $A(h_k)$ uniquely, but merely determines a circle in the Argand diagram within which its value must lie²), i.e. $|A(h_k)| \leq A^*(h_k)$. Thus in the discussion of layer line enhancement we only possess information as to the upper limits of the absolute values of the coefficients in the Fourier series. Suppose we observe enhancement of $A^*(h_k)$ for $h_k = r \cdot s$, a/s being the subperiod. Since the exponential factors in (5a) can be varied at will, there will be some line $(\xi_i \xi_j)$ for which $A(h_k)$ will be a maximum for a given r . The term having $A(h_k)$ as coefficient will then be prominent in the Fourier series. Thus if we chose a line $(\xi_i \xi_j)$ to go through a prominent maximum within the cell, it will be necessary for several large terms in (12) to combine in phase to produce such a maximum. Since $A^*(h_k)$ places a limit on the coefficients, large value coefficients can only arise from enhanced values of these quantities. We can thus sum up by

1) This is of course the "layer line enhancement" of W. T. Astbury, *Pr. Roy. Soc. (A)* **112**, 457. 1926; and W. H. Bragg, *Nature* **121**, 327. 1928. See also paper II (infra). 2) These limits are often somewhat narrowed down by the application of the space group symmetry to the coefficients $\alpha(h_i)$.

saying that if $A^*(h_k)$ is enhanced for $h_k = r \cdot s$, then $A(h_k)$ is either enhanced with subperiod a/rs , or is not appreciably enhanced depending on the value of $(\xi_i \xi_j)$. We can thus justify the method of "locating molecules" put forward by W. T. Astbury¹). We cannot rigorously assume the presence of a pseudo-translation of the lattice on the basis of layer enhancement, but such a condition is made extremely probable by its presence.

The remaining one dimensional aspects are derived from the two dimensional series (8) and (9). The third is obtained from the consideration of the distribution along any line $x_j = \xi_j$ in the projection (8) on the plane $x_k = 0$. This distribution is given by

$$(14) \quad \varrho(x_i \xi_j) = \sum_{h_i} A_0(h_i) \exp 2\pi i \frac{h_i x_i}{a_i}$$

where

$$(14a) \quad A_0(h_i) = \sum_{h_j} \alpha(h_i h_j 0) \exp 2\pi i \frac{h_j \xi_j}{a_j}.$$

We are thus lead to a row enhancement in the discussion of series (14). If we observe enhancement of

$$(15) \quad A_0^*(h_i) = \sum_{h_j} |\alpha(h_i h_j 0)|$$

for certain values of h_i , we can infer enhancement of $|A_0(h_i)| \leq A_0^*(h_i)$.

The fourth one dimensional case refers to a projection on the line of the actual density (9) in the plane ξ_k . The expression for this distribution is

$$(16) \quad \varrho_0(x_i \xi_k) = \frac{1}{a_j} \int_0^{a_j} \varrho(x_i x_j \xi_k) dx_j = \sum A(h_i 0) \exp 2\pi i \frac{h_i x_i}{a_i}$$

in which $A(h_i 0)$ is given by (9a), and may be written in the form

$$(17) \quad A(h_i 0) = \sum_{h_k} \alpha(h_i 0 h_k) \exp 2\pi i \frac{h_k \xi_k}{a_k}.$$

This leads us to the study of enhancement of quantities of the type

$$(18) \quad A^*(h_i 0) = \sum_{h_k} |\alpha(h_i 0 h_k)|$$

i.e. the row lines through the origin in the axial plane of the reciprocal lattice corresponding to $h_j = 0$. The detailed discussion of such enhancement does not seem fruitful at the present time.

¹) W. T. Astbury, loc. cit.

§ 4. The "Smearing Out" of Apparent Structures.

The effect of heat motion of the atoms in a crystal, known as the Debye effect, can be expressed as a diminution of the intensities in the higher orders of reflection: but it can also be pictured as a "smearing out" of the distribution of electrons within the crystal. The distribution effective for scattering purposes is then taken as a time average of the electron distribution within the atom as it partakes of its heat motion¹). We see that sharp peaks in the electron distribution in the atom will thereby become flattened out with consequent reduction in intensity in the higher orders. The calculation of the corrections necessary to take the Debye effect into account can only be carried out for the simplest crystals. However, if we determine a structure without taking this effect into account, no essential difficulty arises provided that we remember that the structure so determined is the actual time average structure which the crystal possesses at the given temperature. It is not possible by X-ray methods unaided by assumptions as to the lattice mechanics of the crystal to determine anything more than this time average structure. A great many details of atomic and molecular structure may be washed out by such an effect.

In the case of homopolar compounds, it is not easy to ascribe any reality to atomic positions as such; and there are a number of electrons which cannot be described as belonging to one atom or another of the molecule. This suggests another possible source of structural "smearing out".

In mixed crystals, which are not compounds of definite proportion, an averaging takes place. Some lattice points are occupied by one atom or ion, while other points are occupied by another. The effective atom or ion is a mean of these two in their appropriate proportions.

The high symmetry for the aliphatic chain suggested by the work of R. W. G. Wyckoff²) and S. B. Hendricks³) on the substituted ammonium chlorostannates and halides can possibly be interpreted on the assumption of a smeared out structure. We assume that the orientations of the various chains in the crystal are distributed at random about an axis parallel to the greatest length. The following qualitative discussion shows that such a distribution would lead to an apparent structural "smearing out".

¹) See references 3, p. 479. ²) R. W. G. Wyckoff, *Z. Krist.* **68**, 234. 1928.

³) S. B. Hendricks, *Z. Krist.* **67**, 465. 1928 and **68**, 489. 1928; cf. also S. B. Hendricks, *Nature* **126**, 467. 1930 in which a molecular rotational Debye effect is suggested as an explanation of these results.

Suppose we consider a crystal built up of molecules of some complexity arranged on a simple lattice. We can perform the calculation of the interference from such an arrangement in two stages. We first calculate the interference from an identical lattice composed of point scattering centres. This gives us reflections of equal intensity in all orders. We then calculate the intensity which would be diffracted by a single molecule in various directions for various directions of the incident beam. This will give us the molecular F' distribution¹⁾. If we superpose this distribution upon the lattice diffraction we obtain the intensity values which we require. This procedure is entirely in order as long as the molecules are situated exactly at the lattice points and have similar orientation. If the molecules are distributed in positions departing slightly from the lattice points and their orientations are not similar, it will be necessary to construct the F' distribution for an average molecule. A single lattice point is chosen as standard in an arbitrary fashion. The individual molecules are then transported to this standard point by the necessary number of true lattice translations which characterize their positions. This will bring them to positions in close proximity to the standard molecule. If then we find that the distribution of molecules at this standard lattice point is statistical both as to position and orientation; we can construct an "average molecule" which will be representative of the crystal in question²⁾. We then make use of this average molecule in the calculation of the appropriate F' distribution for the crystal in question. This average molecule will be a smeared out form of the original molecule, but it will be the only true picture of that molecule which we can obtain from the crystal analysis.

In cases of smearing out such as we have discussed, it is apparent that the equivalent distribution which we obtain from the X-ray data exhibits a much truer picture of the results which we are able to obtain than would a more detailed description of atomic positions. Such details are meaningless without knowledge of the statistical distribution of position or orientation of the molecules in question.

1) We cannot speak of an F' curve in this case as the molecule is not necessarily spherically symmetrical.

2) It seems that this averaging can be carried out as long as the distribution about the standard position forms in itself a closed statistical system. If the distribution obviously forms two distinct random groups, it is necessary to treat the system either as two separate crystals, or as two interpenetrating lattices, depending on the reason for the separation.

The averaging process involves a "space average" calculated for a system similar to that for which a "time average" is calculated in the Debye effect.

Summary.

In the present paper, a few of the problems of X-ray crystal analysis have been stated in terms of Fourier Analysis. The appropriate form for the Fourier series representing the scattering power is discussed, and some of the properties of the one and two dimensional reduced series are given. The effect of structural "smearing out" on the X-ray diffraction picture is discussed briefly.

Rockefeller Institute for Medical Research
New York City.

Received September 5th, 1930.

Methods in Crystal Analysis.

II. The Enhancement Principle and the Fourier Series of Certain Types of Function.

By

A. L. Patterson in New York.

(With 4 figure.)

§ 1. Introduction.

In the present paper we shall discuss the one-dimensional Fourier series¹⁾

$$(1) \quad f(x) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \alpha(h) \exp 2\pi i \frac{hx}{a}; \quad (1a) \quad \alpha(h) = \tilde{\alpha}(\bar{h})$$

and examine in detail the properties of the coefficients $\alpha(h)$ for certain definite types of the function $f(x)$. We have seen in the first paper of this series²⁾ that the fundamental problem of crystal analysis lies in the determination of the phase of the quantity $\alpha(h)$ from given values of $|\alpha(h)|$.

In an attempt to solve this problem we make use of two lines of attack. By discussion of the equation which fixes the position of the maxima and minima, we are able to make some direct progress. The problem is also approached in an indirect manner by the discussion of the coefficient arrangement associated with certain distinct types of function. Both methods lead to information of value in the solution of the general problem.

1) We shall assume the function $f(x)$ to be everywhere real and positive, finite and continuous, and therefore of course of bounded variation. The coefficients $\alpha(h)$ are given by

$$\alpha(h) = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) \exp \left(-2\pi i \frac{hx}{a} \right) dx$$

and the series is everywhere uniformly convergent to the sum $f(x)$.

In practice it is only possible to obtain values of the first few coefficients of the series, and we are therefore really dealing with a trigonometric polynomial. The conditions which we have imposed do not restrict such a polynomial more than is desirable. 2) See preceding paper in this issue hereinafter cited as I.

Many difficulties are removed if we assume in addition that there is a centre of symmetry in the origin, i. e. that $f(x) = f(-x)$. This condition requires the coefficients $\alpha(h)$ all to be real and to satisfy the relation

$$(2) \quad \alpha(h) = \alpha(\bar{h}).$$

Except where expressly stated, we shall make this assumption in all that follows. This reduces considerably the generality of our results, but it is a necessary reduction. In fact, while it seems possible to obtain results of considerable value in the investigation of series subject to condition (2), the case of the more general series is at present beyond our scope.

We are able to provide a rigorous mathematical discussion of the "enhancement principle" of W. H. Bragg¹) and also to suggest a "generalized enhancement principle" which while rather more open to ambiguity than the former, is of interest and applicability in the discussion of crystal analysis.

§ 2. The Extremal Equation and the Positions of Maxima and Minima.

Let us consider a function $f(x)$ represented by the finite Fourier series

$$(3) \quad f(x) = \sum_{-n}^n \alpha(h) \exp 2\pi i \frac{hx}{a}$$

which can be written

$$(3a) \quad f = \sum_{-n}^n \alpha(h) x^h, \quad \text{where } x = \exp 2\pi i \frac{x}{a}.$$

The first derivative $f'(x) = df/dx$ can be written

$$(4) \quad f' = \frac{2\pi i}{a} \sum_{-n}^n h \alpha(h) x^h;$$

and the second derivative

$$(5) \quad f'' = -\frac{4\pi^2}{a^2} \sum_{-n}^n h^2 \alpha(h) x^h.$$

If then $f(x)$ is to have a stationary value, we must have

$$(6) \quad \sum_{-n}^n h \alpha(h) x^h = 0$$

an equation which we call the extremal equation.

¹) W. H. Bragg, *Nature* **121**, 327. 1928.

This equation is of the $2n$ th degree in x and possesses in general $2n$ roots, all of which may lie on the unit circle of the Argand diagram¹). With each root on the unit circle is associated a real stationary value, so that in general there are n maxima and n minima. If we are limited by experiment to obtain values of only the first n coefficients of the Fourier expansion, the detail of our knowledge of the function $f(x)$ is thereby also limited. If we observe n coefficients we can at the most discover the presence of $2n$ maxima and minima²).

Of course we may discover less than the $2n$ stationary values if the equation possesses pairs of coincident roots or roots not on the unit circle of the Argand diagram³).

Equation (6) can be written in the form

$$(8) \quad \sum_{-n}^n a_h x^h = 0 \quad \text{where } a_h = \frac{h\alpha(h)}{n\alpha(n)}; a_0 = 0$$

and we see that $a_h = -a_{\bar{h}}$ and that (8) is a reciprocal equation of even degree and of the second class⁴). It is therefore reducible to a reciprocal equation of the first class by removing the factor $(x - 1/x)$. This gives us immediately two roots $x = \pm 1$ of the equation (8). This is of course equivalent to the statement that there must be either a maximum or a minimum at each centre of symmetry.

Further formal steps in the solution of (8) can be carried through by making the substitution $w = x + 1/x$ in the reduced equation. An

1) In order that the relation (4a) be satisfied it is sufficient that all the roots of (6) lie on the unit circle, but it is not necessary. Those roots which do not lie on the unit circle do not interest us as they lead to complex values of x .

2) These maxima and minima are not all necessarily maxima and minima of the complete series, as the addition of each pair of terms to (6) may in addition to adding two new roots, also alter the character of those already present. This is a probable explanation of the "ghost" maxima found by W. L. Bragg in Diopside (Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 553. 1929).

3) In the three dimensional case we get three relations

$$\sum \sum \sum h_j \alpha(h_i) x_1^{h_1} x_2^{h_2} x_3^{h_3} = 0$$

which form a set of simultaneous equations in the x_i . If N is the greatest value assumed by the quantity $|h_1 + h_2 + h_3|$ for any observed reflection then $8N^3$ is the greatest possible number of roots which the equations may possess (G. Chrystal, Algebra **1**, 289. London 1920). These roots do not however all correspond to true maxima and minima.

The question of the accuracy of representation of detail by a Fourier series or by a Fourier polynomial is one of great complexity which cannot be discussed further at the present time.

4) W. S. Burnside and A. W. Panton, The Theory of Equations (9th Edn.) **1**, 63. Dublin and London 1928.

$(n-1)$ tic in w is then obtained, whose solutions w_i give pairs of solutions of the original equation when substituted in the quadratic

$$x^2 - wx + 1 = 0.$$

The discussion of this general equation would involve applications of the theory of equations beyond the scope of this paper, and it would seem improbable that it would lead to profitable results at present.

§ 3. The Enhancement Principle of W. H. Bragg.

We now proceed to the consideration of special forms of the equation (8). Suppose that the coefficients a_r satisfy the relations

- (9) (a) $a_r = 0$ when $r \equiv 1, 2, 3 \dots, s-1 \pmod{s}$. (Secondary Terms)
 (b) $a_r \neq 0$ when $r \equiv 0 \pmod{s}$. (Principle Terms).

We can then make the substitution $w = x^s$ and obtain a reduced equation of degree $2n/s$. This reduced equation will then possess $2n/s$ solutions each one of which will correspond to a group of s solutions of the original equation. In any one of these groups all members will correspond together either to maxima, or minima, or to uninteresting solutions not on the unit circle of the Argand diagram. If one solution of the reduced equation is w_i , a corresponding solution of the original equation will be $x_i = w_i^{1/s}$ and the complete set of solutions will be

$$x = x_i; x_i e^{2\pi i/s}; x_i e^{4\pi i/s}; \dots; x_i e^{2\pi i(s-1)/s}.$$

We see then that every maximum or minimum has associated with it $s-1$ exactly similar maxima or minima at distances a/s apart. This corresponds to exact enhancement in the Bragg sense.

Suppose now that the relations (9) are not exactly satisfied, and assume that the coefficients of the type (9a) possess small values, and that those of the type (9b) have large values in comparison. We can still base our solution on that of an equation for which the relations (9) hold, but we must recognize the several ways in which a departure from the exact form can take place.

Let us consider the $2n$ solutions of the exact equation. These can be split up into $2n/s$ sets each of s solutions, i. e.,

$$(10) \quad w_i^s = {}^1x_i; {}^2x_i; {}^3x_i; \dots; {}^sx_i. \quad i = 1, 2 \dots 2n/s;$$

and we have also

$$(10a) \quad w_i = \prod_{r=1}^s r x_i \quad \text{and} \quad \sum_{r=1}^s r x_i = 0.$$

The exact equation can then be written in the form

$$(11) \quad \left[\prod_{r=1}^s (\alpha - r\alpha_1) \right] \left[\prod_{r=1}^s (\alpha - r\alpha_2) \right] \cdots [2n/s \text{ factors}] = 0.$$

If now, all the maxima and minima remain at the points given by (10) but are no longer all of the same height in each set; we must introduce a further factor $P_t(\alpha)$ — a polynomial of degree t — which has no roots on the unit circle of the Argand diagram. Our equation then becomes

$$(12) \quad P_t(\alpha) \left[\prod (\alpha - r\alpha_1) \right] \left[\prod (\alpha - r\alpha_2) \right] \cdots \left[\prod (\alpha - r\alpha_{2n/s}) \right] = 0.$$

If the maxima and minima are only to deviate slightly in height, the absolute term in the polynomial must be the most important. In order that the conditions we have imposed be satisfied, we see that the grouping of the secondary terms about the principle terms must be similar for all values of s . In this connection it should be remembered that the polynomial $P_t(\alpha)$ can contain both negative and positive powers of α .

Suppose now that the heights of corresponding extrema remain equal, but that their positions be somewhat displaced. We build an expression similar to (11) but no longer subject to the conditions (10) and (10a). Let the departures from the set of roots satisfying (10) and (10a) be represented by $r\zeta_p$, then the extremal equation will be

$$(13) \quad \left[\prod_{r=1}^s (\alpha - r\alpha_1 - r\zeta_1) \right] \cdots \left[\prod_{r=1}^s \left(\alpha - r\alpha_{2n/s} - r\zeta_{2n/s} \right) \right] = 0.$$

Expanding the p th factor by Taylor's theorem we have

$$(14) \quad \prod_{r=1}^s (\alpha - r\alpha_p - r\zeta_p) = \prod_0 + \sum_{r=1}^s r\zeta_p \left(\frac{\partial \Pi}{\partial r\alpha_p} \right)_0$$

where Π_0 and $(\partial \Pi / \partial r\alpha_p)_0$ refer to the corresponding products with the $r\zeta_p = 0$. Thus for each factor in (13) we are led to a polynomial in which the term in α^s and the absolute term are the most prominent. All other terms involve the first or higher powers of the small quantities $r\zeta_p$ in their composition. A product of $2n/s$ such expressions then leads to an extremal equation corresponding to (13) in which the coefficients a_r for $r \equiv 0 \pmod{s}$ are the most prominent, with small values of a_r for all other values of r .

Finally, the most general type of departure from the true repetition of extrema involves a change both of position and of height. In such a general case we can write the extremal equation

$$(15) \quad P_t(\alpha) \left[\prod_{r=1}^s (\alpha - r\alpha_1 - r\zeta_1) \right] \cdots \left[\prod_{r=1}^s \left(\alpha - r\alpha_{2n/s} - r\zeta_{2n/s} \right) \right] = 0$$

where the quantities r_{x_p} are the s th roots of some quantity w_p so chosen that the quantities $|r_{\zeta_p}^{\zeta}|$ are small. The polynomial $P_t(x)$ will then be of the form

$$(16) \quad P_t(x) = d_u x^u + \dots + d_1 x + d_0 + d_{-1} x^{-1} + \dots + d_{-v} x^{-v}; \quad t = u + v.$$

The argument of the present section will apply to the most general series, i. e. to one which satisfies only the relation

$$(17) \quad \tilde{\alpha}_h = \alpha_{\bar{h}}.$$

In this general case, the coefficients d of (16) and also the quantities r_{x_p} and $r_{\zeta_p}^{\zeta}$ of (15) must be interconnected by $2n$ relations of the type (17). In the case of a centre of symmetry these relations will be of the type (2).

If no extra extrema are to be introduced by the polynomial $P_t(x)$, it must have no new roots on the unit circle of the Argand diagram. If this polynomial has such roots, the essential character of the enhancement of the terms a_r ($r \equiv 0 \pmod{s}$) is not necessarily lost. The extrema which are introduced by these new roots are not repeated as are the others. If the value of the term d_0 is greater than the sum of the absolute values of all the others in (16), then there is no possibility of the introduction of another root.

The results of the preceding paragraphs can now be summed up in the following statement: — If in the extremal equation the coefficients a_r ($r \equiv 0 \pmod{s}$) are large compared with those for other values of r ; then there is approximate subsidiary periodicity of period a/s . If in addition

$$(18) \quad |a_{ks}| > \sum |a_r|$$

the summation being taken over the $s-1$ values of r adjacent on both sides of ks ; then we can state that the above arrangement of coefficients is a necessary and sufficient condition for such a subperiodicity and that the departure from true periodicity is small.

If the relation (18) is not satisfied it is possible that some extrema are not repeated periodically, although this is not necessarily the case. The general approximation to subperiodicity is apparently maintained provided that the coefficients a_{ks} are larger than those surrounding them.

The expression (15) together with the conditions which we have discussed for the a_r coefficients in the corresponding equation (8) provide the general expression for the extremal equation in the case of "enhancement" in the sense in which W. H. Bragg has used the term.

§ 4. A Generalized Enhancement Principle.

With the equation (15) as a starting point, we can develop a generalization of the enhancement principle suitable for the treatment of any periodic variation which may be observable in the absolute values of the coefficients in any given Fourier series. If instead of making special assumptions as to the form of the polynomial $P_t(x)$ we allow it to be perfectly general, we get a periodic recurrence of values of coefficients in the extremal equation, without the necessity of accent on the terms $a_{k,s}^!$. In one important case their values will be zero or very small.

If we allow $P_t(x)$ to have roots on the unit circle of the Argand diagram, it is readily seen that the sign of the second derivative will be controlled in certain regions by this polynomial. Under such circumstances it is possible that some members of the set of roots (10) will refer to maxima while others refer to minima. Under such conditions the extremal equation (12) would define sets of extrema at distance a/s apart although there would be no subperiodicity in the true sense. The general case would again be represented by the expression (15). The essential difference between (12) and (15) is purely a question of the positions of the extrema. In our present argument we shall confine ourselves to equally spaced extrema (12) the extension involved in arriving at (15) being quite straight-forward.

The extremal equation (12) can be rewritten in the form

$$(19) \quad P_{2t}(x) \left[\sum_{r=-k}^k g_{rs} x^{rs} \right] = 0$$

where $P_{2t}(x)$ is a polynomial of degree $2t$ given by

$$(20) \quad P_{2t}(x) = d_t x^t + \dots + d_1 x + d_0 + d_{\bar{1}} x^{-1} + \dots + d_{\bar{t}} x^{-t}.$$

The equation (19) can then be written in the form (8), i. e.

$$(21) \quad \sum_{h=-n}^n a_h x^h = 0$$

where

$$(21a) \quad a_h = g_{rs} d_p \quad \text{and} \quad h = rs + p.$$

The relation (17) requires

$$(22a) \quad \tilde{g}_{rs} = -\overline{g_{rs}} \quad \text{and also} \quad \tilde{g}_{rs} \tilde{d}_p = -\overline{g_{rs}} d_p \quad \text{i. e.} \quad \tilde{d}_p = \overline{d_p}.$$

In the special case $d_0 = 0$ no condition is implied directly for g_{rs} and we merely have the relation

$$(22b) \quad \tilde{g}_{rs} \tilde{d}_p = -\overline{g_{rs}} d_p.$$

In the centro-symmetrical case the relation (2) leads in general to

$$(23a) \quad g_{rs} = -\overline{g_{rs}} \quad \text{and} \quad d_p = \overline{d_p}$$

and in the special case where $d_0 = 0$ to

$$(23b) \quad g_{rs}d_p = -g_{rs}d_p^-.$$

The relations (22) and (23) only hold approximately if (45) is referred to and not (42).

We must note that while it is possible to show that the enhancement discussion is without ambiguity, the treatment of the generalized enhancement is not necessarily so. In the general case the secondary terms have considerable magnitude, and if their departure from the relations (22) and (23) was large (say amounting to a change of sign); it would be necessary to introduce a very considerable variation in periodicity to account for it. Thus would the nature of the subperiodicity be lost. Owing to the ambiguity in sign of the quantities which we are discussing, a solution with a large departure from subperiodicity is always possible, although the absolute values satisfy the relations (22) and (23). The generalized enhancement solution is therefore not necessarily the only solution.

§ 5. The Fourier Analysis of Functions having Subsidiary Periodicity.

Let us now consider the direct Fourier analysis of functions which have known characteristics of possible interest to us. G. Shearer¹⁾ in a discussion of the reflection intensities from the long spacings of fatty acids made the first important contribution from this point of view. He treated the special case of a long distribution of uniform density, bounded at the ends of the period by minima and possessing a single maximum at some point in between. In the present section we shall consider the more general case of functions which over the whole or a part of their range can be represented by a periodic function of period different from that of the original range.

Consider the density distribution

$$(24) \quad \varrho(x) = \sum \alpha(h) \exp 2\pi i \frac{hx}{a} = f(x)$$

where

$$(24a) \quad \begin{cases} f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \beta_n \exp 2\pi i \frac{nx}{\sigma} & 0 \leq x \leq p\sigma \\ f(x) = g(x) & p\sigma \leq x \leq a \end{cases}$$

$\varrho(x)$ is then periodic in a and subperiodic in σ over a portion of length $p\sigma$ of the period a , and quite general for the remaining portion. The coefficients $\alpha(h)$ are then given by

¹⁾ G. Shearer, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 655. 1923. The substances which he discusses provide excellent examples of the generalized enhancement of the previous paragraph.

$$(25) \quad \alpha(h) = \frac{1}{a} \left\{ \int_0^{p\sigma} \sum \beta_n \exp 2\pi i \left(\frac{n}{\sigma} - \frac{h}{a} \right) x \cdot dx \right. \\ \left. + \int_{p\sigma}^a g(x) \exp \left(-2\pi i \frac{hx}{a} \right) \cdot dx \right\} = I + J.$$

Before discussing the contribution of the periodic part represented by the integral I it is convenient to consider the effect of the aperiodic portion whose contribution is given by

$$(26) \quad J = \frac{1}{a} \int_{p\sigma}^a g(x) \exp \left(-2\pi i \frac{hx}{a} \right) dx.$$

The function $g(x)$ which is arbitrary can of course be represented by a Fourier series over the range in question, i. e.

$$(27) \quad g(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \gamma_k \exp 2\pi i \left(\frac{kx}{a - p\sigma} \right) \quad p\sigma \leq x \leq a.$$

If we evaluate the integral (26) on this assumption we get

$$(28) \quad J = \left(\frac{a - p\sigma}{a} \right) \sum_{k=-\infty}^{\infty} \gamma_k \exp \pi i \left[\left(\frac{k}{a - p\sigma} - \frac{h}{a} \right) (a + p\sigma) \right] \frac{\sin \pi \left[k - \frac{h}{a} (a - p\sigma) \right]}{\pi \left[k - \frac{h}{a} (a - p\sigma) \right]}.$$

If $g(x)$ has no marked fine structure, only the first few values of γ_k will be of importance. Assuming that γ_k alone has appreciable value, we see that the absolute value of its contribution to $\alpha(h)$ will be proportional to

$$(29) \quad \gamma_k \left(\frac{a - p\sigma}{a} \right) \frac{\sin \pi \left[k - \frac{h}{a} (a - p\sigma) \right]}{\pi \left[k - \frac{h}{a} (a - p\sigma) \right]}.$$

We see that unless the value of ka approaches closely to that of $h(a - p\sigma)$ and the ratio $(a - p\sigma)/a$ is fairly large, the contribution is negligible, provided γ_k itself is not large, i. e. that there is no pronounced periodicity in $g(x)$.

If we assume $g(x) = \gamma_0$ a constant we get

$$(30) \quad J = \gamma_0 \left(\frac{a - p\sigma}{a} \right) \exp \left[-\pi i \frac{h(a + p\sigma)}{a} \right] \frac{\sin \pi \frac{h}{a} (a - p\sigma)}{\pi \frac{h}{a} (a - p\sigma)}.$$

The most important contribution is then made to $\alpha(0)$ and has the value $\gamma_0(a - p\sigma)/a$. The contributions to the other coefficients $\alpha(h)$ will depend on the expression.

$$(30a) \quad J = \frac{\gamma_0}{h\pi} \exp \left[-\pi i \frac{h(a+p\sigma)}{a} \right] \sin \frac{h\pi}{a} (a-p\sigma)$$

and will alternate in sign in a manner which depends on the ratio $h(a-p\sigma)/a$.

We see that in general J is complex, and its phase factor depends on the exponential under the summation sign in (28). This must of course be taken into account in forming the sum $I+J$.

The integral I in (25) can be evaluated immediately, i. e.

$$(31) \quad I = \frac{p\sigma}{a} \sum_n \beta_n \exp \pi i p \left(n - \frac{h\sigma}{a} \right) \frac{\sin \pi p \left(n - \frac{h\sigma}{a} \right)}{\pi p \left(n - \frac{h\sigma}{a} \right)}$$

and neglecting the contribution from J we can write

$$(32) \quad |\alpha(h)|^2 = \frac{p^2 \sigma^2}{a^2} \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \beta_m \tilde{\beta}_n \exp \pi i p (m-n) \frac{\sin \pi p \left(m - \frac{h\sigma}{a} \right)}{\pi p \left(m - \frac{h\sigma}{a} \right)} \frac{\sin \pi p \left(n - \frac{h\sigma}{a} \right)}{\pi p \left(n - \frac{h\sigma}{a} \right)}.$$

If we assume that $r\sigma = a$, expression (32) then becomes

$$(33) \quad |\alpha(h)|^2 = \frac{p^2}{r^2} \sum \sum \beta_m \tilde{\beta}_n \exp \pi i p (m-n) \frac{\sin \pi p \left(m - \frac{h}{r} \right)}{\pi p \left(m - \frac{h}{r} \right)} \frac{\sin \pi p \left(n - \frac{h}{r} \right)}{\pi p \left(n - \frac{h}{r} \right)}.$$

We see then that the main portion of $|\alpha(r)|^2$ is contributed by $\frac{p^2}{r^2} |\beta_1|^2$; and of $|\alpha(tr)|^2$ by the term $\frac{p^2}{r^2} |\beta_t|^2$ provided that r is an integer. The distribution will be of the type shown in Fig. 4. If r is not integral,

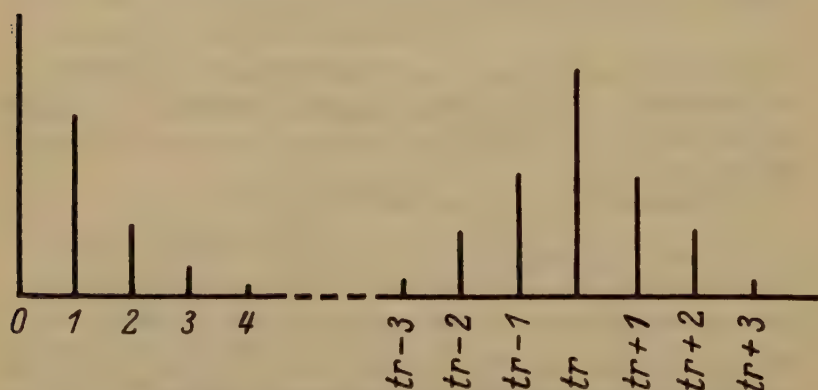


Fig. 4. Enhancement of high order reflections by subsidiary periodicity.

the orders corresponding to the integers nearest to r will be the most intense, the intensity falling off away from these values. In such a distribution the effect of neglecting the contribution from J will not be serious unless it possesses a marked periodicity. In such a case the resulting intensity distribution would be a compounding of the intensities due to the two sub-periodicities.

We see that a distribution of the type (24a) leads under certain circumstances to an arrangement of coefficients represented by (33) and Fig. 4. This arrangement is similar to that described in § 3. We can see however that although the two distributions may be identical they are not necessarily so.

§ 6. Functions having a Definite Departure from Subperiodicity.

In the previous section we have discussed the Fourier analysis of functions which accurately can be analysed in terms of a subperiodic Fourier distribution valid exactly over a portion of the full periodicity. In the present section we shall discuss distributions which can approximately be represented by a subperiodic distribution valid over the whole range. We could of course deal with the more general case of an approximately subperiodic distribution valid over a portion of the range, but it seems better here to deal with the simpler case. As will be seen later the essential element from the point of view of the diffraction phenomenon is the departure from true periodicity. This departure can be due either to a finite number of repetitions of a truly periodic distribution, or to an infinite number of repetitions of an approximately periodic distribution, or to a combination of both effects¹.

Let us consider a distribution (24) such that $f(x)$ can now be written in the form

$$(34) \quad f(x) = \psi(x) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \beta_n \exp 2\pi i \frac{nx}{\sigma}$$

valid in the range $0 \leq x \leq a$. For convenience we choose $\sigma/a = r$ an integer. We call $\psi(x)$ the "departure function". The coefficients $\alpha(h)$ of (24) are given by

$$(35) \quad \alpha(h) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \beta_n \int_0^a \psi(x) \exp 2\pi i (nr - h) \frac{x}{a} \cdot dx.$$

This is of course the result given by the theory for the ghosts due to periodic changes in the ruling of an optical grating of spacing σ .

¹) We note here the close analogy between the present problem and that met with in the discussion of particle size measurements by means of X-rays, c.f. A. L. Patterson, Z. Krist. **66**, 637. 1928. § 4.

The function $\psi(x)$ can take a variety of forms, but the coefficients $\alpha(h)$ will always show maxima for $h = tr$ where t is an integer. The values of the coefficients about these maxima will depend on the form of $\psi(x)$. This is most readily seen by reference to the work of G. Shearer¹⁾ and A. Muller²⁾ on the long chain compounds. For these compounds the subsidiary period is the $C-C$ distance along the chain, and the departure function is actually the distribution discussed by Shearer. In the lower orders (i. e. those about the maximum $h = 0$) we need only discuss the Fourier analysis of $\psi(x)$ and it is only when we come to the higher orders that the presence of the subsidiary periodicity makes itself felt.

If the function $\psi(x)$ shows no marked periodicity other than its fundamental period, i. e. is convex in the sense of Frank³⁾, then the values of $\alpha(h)$ will fall uniformly away from the maxima $h = tr$. In such a case, next to the absolute term, the first term is the most prominent in the analysis of $\psi(x)$ and the others are progressively less important.

§ 7. The Enhancement Principle and its Generalization.

On the basis of the discussions of the preceding sections we can now review briefly the steps which can be taken in the solution of the problem met with in cases of enhancement in X-ray crystal analysis. As a result of experiment we have available a series of values of $|\alpha(h)|$ for $0 \leq h \leq n$. If absolute values are available we know $\alpha(0)$ as well from the chemical formula for the substance under examination.

The chief characteristic of enhancement is of course the occurrence of maxima of $\alpha(h)$ for $h = tr$ and we can state then that a periodicity a/r is present. The degree of accuracy of the presence of this period will vary considerably from case to case; and a measure for the approximation, and also to some extent for its type is to be found in the grouping of the coefficients $\alpha(h)$ about the maxima. If the intensity is mainly concentrated in the maxima then the subperiodicity is accurate to a fairly high degree. The more the intensity is distributed among the neighbouring maxima the less the accuracy of the subperiodicity.

The analogy with the theory of particle size determination is of use here. We can consider each period of the true periodicity as a "particle" whose periodicity is that of the subperiodicity in question. The

1) G. Shearer, loc. cit. 2) A. Muller, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 542. 1927; *ibid.* (A) **120**, 437. 1928; see also J. A. Prins and D. Coster, Nature **118**, 83. 1926.

3) Ph. Frank, Math. Annalen **77**, 334. 1916.

coherence of the scattered radiation from such a "particle" in the directions of interference required by the true periodicity establishes the type of enhancement. If the distribution in the "particles" is almost exactly truly subperiodic, then the intensity will be concentrated entirely in the enhanced orders. If the distribution is such that the coherence of the radiation scattered by the "particle" is low for the required directions, then the intensity will be divided between the enhanced and the nonenhanced terms. The manner of this division is determined by the diffraction pattern of the "particle" in its relation to that due to the true periodicity.

If the enhancement is marked, we can say with considerable assurance that the subsidiary periodicity is present. If the enhancement is present, but not to a marked degree, it is not impossible that it be produced by an arrangement which does not possess a subsidiary periodicity of the type considered here.

In the generalization of the enhancement principle (§ 4) we have seen that the subperiodic solution is not necessarily a unique solution. Its possibility may be tested without actual calculation of the Fourier series in question. With its aid we may thus be able to reduce the number of arrangement of signs for which it is necessary to calculate the series.

§ 8. Summary and Conclusions.

In the present paper, we have considered a few special cases which arise in the study of the properties of Fourier series in terms of the absolute values of the coefficients. We have made use of two methods of approach. The first involves the discussion of the solutions of an equation of the 2nd degree when we are given only limited information as to the coefficients. By this method we are enabled to obtain a rigorous derivation of the Bragg enhancement principle; and we are also able to discuss in some detail a generalization thereof. We are lead by this method of approach into a somewhat unexplored field of the theory of equations.

The second method of approach is one of trial and error, in which certain distributions are assumed and their analysis carried out. We are thus lead to results agreeing with those obtained by the first method; and furthermore we are able to observe certain useful analogies between the theory of particle size determination, and the discussion of the degree of approximation to a subperiodicity.

At first sight it would seem impossible to develop a method of crystal structure determination on Fourier considerations alone, owing

to the fundamental difficulty involved in the ambiguity of phase. The arguments of the present paper show however that it is possible in general to reduce the complexity of the problem considerably in a great many cases. In problems of the enhancement type, very definite information as to the structure can be obtained without any knowledge as to the phases.

It is impossible to conclude the present discussion without a reference to the recent investigation of potassium dihydrogen phosphate by J. West¹⁾ which may well prove a model for all future structure analyses by the direct Fourier method. In this paper the available knowledge of physical and geometrical properties of the crystal is so combined with an application of the knowledge of a few elementary properties of Fourier series as to lead to a structure determination of great elegance. Any future investigations must make use of such combinations and it is hoped that these two papers have drawn attention to a few properties of Fourier series which will prove of value in the investigation of more complex structures.

In conclusion the author wishes to express his thanks to Dr. T. N. White for discussion of various points involved in these papers. This work was commenced at the Macdonald Physics Laboratory, McGill University, Montreal, while the author was in receipt of a Research Grant from the Department of Industrial and Cellulose Chemistry of that University.

Rockefeller Institute for Medical Research,
New York City.

Received September 5th, 1930.

¹⁾ J. West, Z. Krist. **74**, 306. 1930. This paper appeared during the final preparation of the present work for the press.

The Structure of Chrysotile $H_4Mg_3Si_2O_9$.

By

B. E. Warren,

Mass. Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

and

W. Lawrence Bragg,

F.R.S. Langworthy Professor of Physics, Manchester University.

(With 3 figures.)

Summary.

Chrysotile $H_4Mg_3Si_2O_9$ is a member of the serpentine group, occurring in bundles of parallel fibres, with random orientation about the fibre axis. An X-ray pattern from a stationary bundle of fibres gives the equivalent of a rotation photograph, about one of the crystalline axes which we have taken to be the "c" axis. The reflexions are not very numerous, and certain of them are very diffuse. Owing to the random orientation around "c" of the crystals in all specimens of chrysotile, it is not possible to obtain rotation photographs about the other axes. The experimental data are therefore meagre, and the structure we propose is not completely established, though we believe its main features to be correct.

The unit cell is monoclinic, with $a = 14.66 \text{ \AA}$, $b = 18.5 \text{ \AA}$, $c = 5.33 \text{ \AA}$ and $\beta = 93^\circ 16'$. The space group is probably C_{2h}^3 . The structure indicates a formula expressed by doubling the usual molecule $H_4Mg_3Si_2O_9$ and writing it $(OH)_6Mg_6Si_4O_{11}, H_2O$. There are four of these molecules in the unit cell. The projection of the structure on the "ab" plane is found from analogy to the amphiboles, and coordinates x and y are assigned to all atoms. The experimental data are not sufficient to decide between certain alternatives as regards the c coordinates. Calculated structure amplitudes for a number of planes around the "c" zone are in good agreement with the observed intensities.

In the above formula, the hydrogen atoms have been associated with an oxygen atom, which in the structure is found to have a definite position at symmetry centres. However the nature of the structure indicates that there are no water molecules but that each hydrogen atom is shared by two oxygen atoms, $O-H-O$. Each silicon is surrounded by four oxygens tetrahedrally arranged. Part of the oxygens are shared between neighbouring tetrahedra, forming endless chains of silicon-oxygen tetrahedra lying parallel to the "c" axis. The chains have a composition Si_4O_{11} , and are similar to the chains previously found in the amphiboles. Between the sets of chains are sections of Mg and OH arranged as in Brucite. The lateral binding between the chains is weak, being largely due to secondary forces only, and the structure therefore offers a ready explanation of the fibrous nature of chrysotile, and of the fact that the fibres are so flexible and easily separated. A large part of the fibrous asbestos of commerce is chrysotile.

I. Introduction.

Chrysotile $H_4Mg_3Si_2O_9$ is a member of the serpentine group, usually occurring as fine silky fibres, and forming a large part of the fibrous material known as commercial asbestos. Of the various fibrous silicates, chrysotile is probably the most perfectly fibred, the fibres being quite long, flexible, and readily separated. Chrysotile occurs only as a secondary mineral, and single crystals are unknown. It is usually found in blocks of parallel fibres, with the individual fibres microscopically small, and randomly oriented about the fibre axis. Due to the lack of single crystals, the axial ratios and crystal symmetry are unknown.

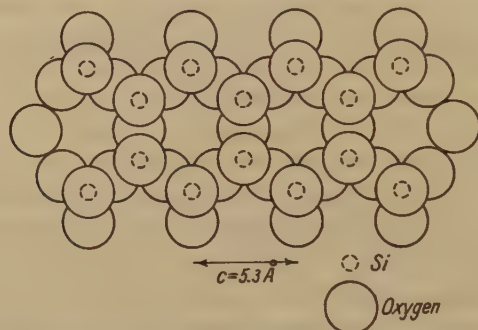


Fig. 4. Silicon-oxygen chain. This type of chain forms the basis of the amphibole and chrysotile structures.

For two other forms of fibrous asbestos, the monoclinic and orthorhombic amphiboles, the crystal structures have already been completely determined¹⁾.

Each silicon was found to be surrounded by four oxygens arranged at the corners of a tetrahedron. Part of these oxygens of each tetrahedral group are shared with neighboring groups in such a way as to build up endless chains of silicon-oxygen tetrahedra, linked together at their corners by shared oxygens. The silicon-oxygen chain so formed is shown in Fig. 4. In the amphibole structures it was found that these silicon-oxygen chains lay parallel to the "c" axis of the crystal, and consequently parallel to the direction of the fibre, so that the fibrous nature of these substances is readily accounted for in terms of the chains out of which they are built. The physical properties of chrysotile now suggest immediately that here again some sort of silicon-oxygen chain must be responsible for the distinctly fibrous character.

1) B. E. Warren, "The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles". *Z. Krist.* **72**, 493. 1930. — B. E. Warren and D. I. Modell, "The structure of Anthophyllite". *Z. Krist.* **75**, 461. 1930.

II. X-Ray Determination of Axial Lengths.

In a specimen of chrysotile, the individual fibres are randomly oriented about the fibre axis ("c" axis), so that if a block of fibres is mounted with the fibre axis perpendicular to the direction of the X-ray beam, one obtains what is equivalent to a "c" axis rotation photograph, and without it being necessary to rotate the crystal specimen. Due to the fact that the fibres are already randomly oriented about "c", it is readily seen that only this "c" axis rotation photograph can be obtained, oscillation and rotation photographs about the other axes are impossible.

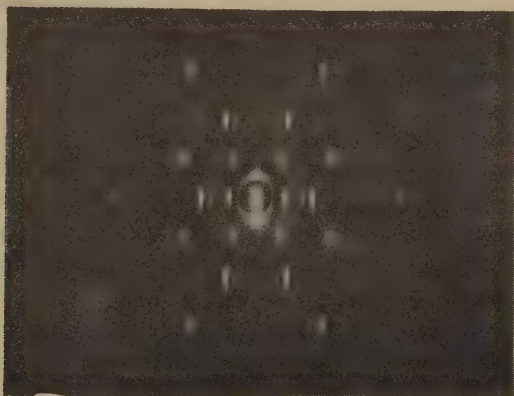


Fig. 2. "c" axis rotation photograph of chrysotile. The specimen was a bundle of parallel fibres with random orientation about the fibre axis, so that rotation of the specimen was not necessary.

The material used was a Chrysotile from the Thetford Mines, Quebec, and consisted of blocks of fine parallel fibres about two inches long. The "c" axis rotation photograph Fig. 2 was made with a slender column of this material about 0.5 mm. cross section, placed perpendicular to the X-ray beam ($K_{\alpha}Mo$).

From the layer line distances, the length of the "c" axis is calculated in the usual way as $c = 5.33 \text{ \AA}$. Since rotations about the other two axes are impossible to obtain, the lengths of "a" and "b" must be calculated from the various spacings. The "c" axis rotation photograph is too poor in well defined reflexions to lead directly to a determination of the true axial lengths. Only in the later stages of the analysis, after the structure itself has been deduced, can it be determined what indices should be assigned the various reflexions. For sim-

plicity we will anticipate these later results and assign immediately the indices which in the later stages of the analysis are found to be correct.

On the equator there occur six reflexions which are readily found to be the successive orders of a plane with spacing 7.32 \AA . Calling these reflexions 200, 400, 600 etc., then $d_{100} = 44.64 \text{ \AA}$. In Table I are given the ξ^1 values of these six reflections on the equator and of certain reflections on the second layer line.

Table I.
 ξ values of hol reflexions.

Equator	.097	.495	.292	.388	.486	.584
1st L. L.						
2nd L. L.	<u>.082 .442</u>	<u>.480 .240</u>	<u>.277 .307</u>	<u>.374 .403</u>		

To each reflexion on the equator there corresponds a pair of reflections on the second layer line, and differing by $\pm .045$ in ξ value. These reflexions are accordingly assigned the indices 202, $\bar{2}02$, 402, $\bar{4}02$ etc. From the separation of these pairs of spots on the second layer line, the angle β is readily calculated.

$$\text{ctn } \beta = \frac{-.045}{2c^*} = \frac{-.015}{2 \times 0.432} = -0.057$$

$$\beta = 93^\circ 46'$$

It follows that $a = 44.66 \text{ \AA}$. By taking $b = 48.5 \text{ \AA}$ and perpendicular to "a" and "c", five well developed spots take the indices 040, 0420, 064, 0122, and 063. The tentative monoclinic cell has then the following dimensions:

$$\begin{aligned} a &= 44.66 \text{ \AA} \\ b &= 48.5 \text{ \AA} \\ c &= 5.33 \text{ \AA} \quad a:b:c = 0.794:4:0.288 \\ \beta &= 93^\circ 46' \end{aligned}$$

In the unit cell there are 8 molecules of composition $H_4Mg_3Si_2O_9$.

$$n = \frac{44.7 \times 48.5 \times 5.33 \times 10^{-21} \times 2.5 \times 0.606 \times 10^{21}}{277} = 7.9$$

¹) ξ is the radial coordinate of the corresponding reciprocal lattice point. J. D. Bernal, "On the interpretation of X-ray, single crystal, rotation photographs". Pr. Roy. Soc. (A) 113, 447.

III. Atomic arrangement.

Since the only X-ray data available is the single "c" axis rotation photograph, any straightforward deduction of the atomic arrangement is of course impossible. However, our knowledge of silicate structures,

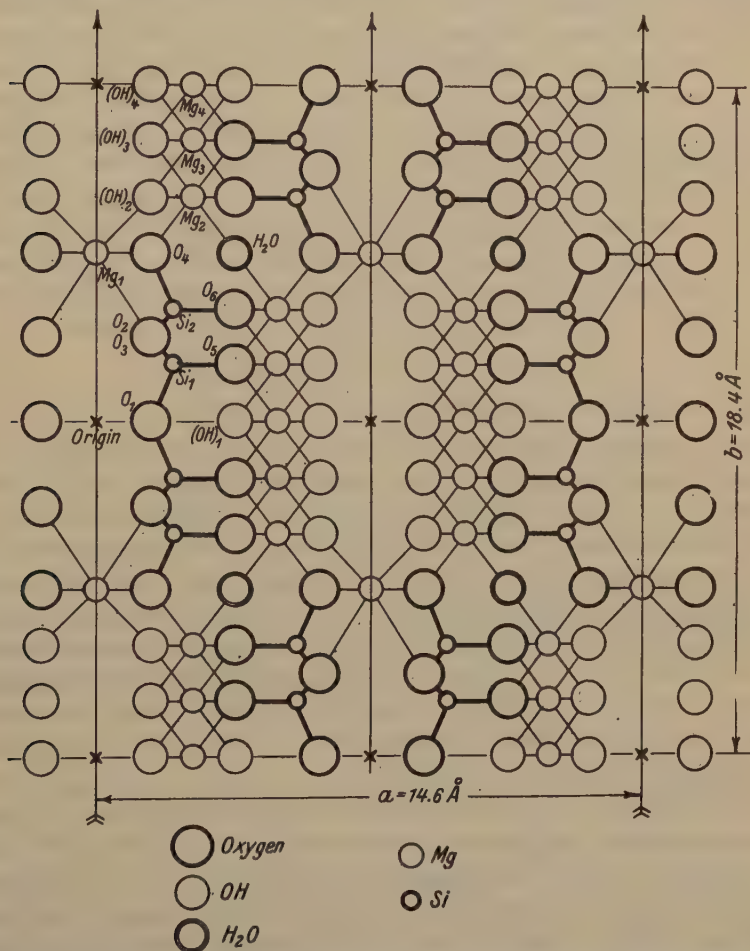


Fig. 3. Projection of the chrysotile structure perpendicular to "c". The heavy lines connecting silicon to oxygen outline the cross section of the silicon oxygen chain.

and of the general laws which these structures obey is now sufficiently extensive to allow us to predict with some confidence a possible structure. Having once predicted an atomic arrangement, it is then a simple matter to test its correctness by the available X-ray data.

The accepted chemical composition of chrysotile is $H_4Mg_3Si_2O_9$, and from previous experience with silicate structures one is tempted to write this immediately as $(OH)_4Mg_3Si_2O_5$. A silicon oxygen ratio of 2 to 5 is one in which each silicon-oxygen tetrahedron must share three of its oxygens with neighboring tetrahedra. Such a silicon oxygen ratio should give rise to sheets of coordinated tetrahedra, similar to the Si_2O_5 sheets in the mica structure recently deduced by Pauling¹⁾. The fibrous nature of chrysotile is however not at all in agreement with such a sheet structure. The physical properties point to a structure of silicon-oxygen chains, similar to the chains found in the fibrous amphiboles, and the fact that the "c" axis in chrysotile $c = 5.33\text{\AA}$ is very nearly equal to the "c" axis in the amphiboles 5.26\AA is in agreement with this idea. The composition of the amphibole chains was found to be Si_4O_{11} , and it is now readily seen that by doubling the molecule, and separating one molecule of water, such a silicon oxygen ratio is produced:



There will be 4 of these molecules in the unit cell.

From analogy to the amphibole structures previously determined, the probable atomic arrangement is now immediately suggested. Fig. 3 shows a projection of the structure perpendicular to "c". Parallel to the "a" axis the structure is seen to be pairs of Si_4O_{11} chains placed back to back, and between the pairs of chains are layers of Mg and OH as in the structure of Brucite $Mg(OH)_2$. It is immediately satisfying to note that the "a" and "b" axes of the unit cell are in good agreement with the "a" and "b" lengths which would be calculated from the dimensions in the amphibole and brucite structures. Both the axes and the structure suggest monoclinic symmetry, and from the proposed atomic arrangement the space group is seen to be C_{2h}^3 .

From the projection of the structure in Fig. 3 approximate coordinate θ_1 and θ_2 can be assigned the atoms.

Using the tentative coordinates θ_1 and θ_2 in Table II, and the appropriate f values of the atoms, the amplitude contributions F for the reflections $(h k 0)$ can now be calculated and compared with the observed intensities of the corresponding spots on the rotation photograph. For the proposed structure the amplitude contribution per unit cell F takes the form;

$$F_{hko} = \sum_m \begin{Bmatrix} 8 \\ 4 \end{Bmatrix} f_m \cos(h\theta_1) \cos(k\theta_2)$$

1) L. Pauling, Pr. Nat. Acad. Sci. **16**, 413, 1930.

Table II.

Atomic coordinates in chrysotile.

The coordinates are given in degrees and in decimal parts of the axial lengths.

Atom	No.	θ_1	θ_2	X	Y
O_1	4	35	0	.40	.00
O_2	8	35	45	.40	.13
O_3	8	35	45	.40	.13
O_4	8	35	90	.40	.25
O_5	8	90	28	.25	.08
O_6	8	90	62	.25	.17
H_2O	4	90	90	.25	.25
$(OH)_1$	4	90	0	.25	.00
$(OH)_2$	8	35	118	.40	.33
$(OH)_3$	8	35	152	.40	.42
$(OH)_4$	4	35	180	.40	.50
Si_1	8	48	28	.43	.08
Si_2	8	48	62	.43	.17
Mg_1	4	0	90	.00	.25
Mg_2	8	64	118	.48	.33
Mg_3	8	64	152	.48	.42
Mg_4	4	64	180	.48	.50

On the "c" axis rotation photograph, the $(hk0)$ reflexions will be found on the equator. For reflexions on the equator, and with $\sin\theta$ small the calculated amplitude contributions F are related to the observed intensities by the following approximate relation:

$$I \propto \frac{F^2}{\sin\theta}$$

In Table III are given the calculated contributions F for 25 reflections $(hk0)$, and a comparison of calculated values of $\frac{F}{(\sin\theta)^{\frac{1}{4}}}$ with the corresponding observed intensities. The agreement is seen to be good for the spectra $(h00)$ and $(0k0)$ and explains the relative weakness of the $(hk0)$ spectra.

In addition the reflexions 0420 and 063 are both very strong, in keeping with the pseudo hexagonal character of the structure when viewed in the direction of the "a" axis. Although a complete structure determination has not been made, the projection of the structure perpendicular to "c" serves to bring out nearly all of the features of interest. Because of this, we have not attempted to determine the "c" coordinates of the atoms with the very meagre data which is available.

Table III.

Calculated amplitude contributions F for reflexions ($hk0$) and comparison of calculated $\frac{F}{(\sin \theta)^{\frac{1}{2}}}$ with corresponding observed intensities.

$hk0$	$\sin \theta$	F	$\frac{F}{(\sin \theta)^{\frac{1}{2}}}$	Obs. Int.
200	.0484	188	853	V. S.
400	.0968	282	906	V. S.
600	.1452	59	453	W.
800	.1936	95	215	W.
1000	.2420	82	166	W.
1200	.2904	102	189	W.
1400	.3388	100	172	W.
1600	.3872	60	97	W.
020	.0386	0	0	n. obs.
040	.0772	76	272	W.
060	.1158	0	0	n. obs.
080	.1544	44	110	n. obs.
0100	.1930	0	0	n. obs.
0120	.2316	408	848	V. S.
0140	.2702	0	0	n. obs.
110	.0340	20	113	Weak and too diffuse to be identified
130	.0625	60	230	
150	.0990	76	230	
220	.0620	60	230	
240	.0908	30	99	
260	.1240	46	45	
310	.0752	30	109	
330	.0925	40	130	
350	.1205	48	136	
420	.1042	48	148	

IV. Discussion of structure.

The very interesting physical properties of chrysotile appear to be readily explained in terms of the crystal structure. The structure is built up of silicon-oxygen chains similar to those which were found in the amphiboles. The strong bonds between silicon and oxygen exist only within the chains, and consequently give them a considerable strength along the direction of the chain. The lateral binding between the chains is however very weak, much weaker in fact than in the amphiboles. Inspection of Fig. 3 will show that sections of the structure can be mapped out containing one chain and the five adjacent *Mg* octahedra such that this section is bound by very few and very weak forces to the remainder of the structure. There are certain areas in the structure

across which the material is held together only by weak secondary forces. The structure therefore offers a complete explanation of the physical properties of chrysotile, explaining its fibrous nature, and also the fact that the fibres are so very flexible and readily separated. Due to the fact that secondary forces play such an important role in the structure, it is readily understood why single crystal fibres never develop to any appreciable size laterally, and why the material always occurs as bundles of parallel fibres with random orientation about the fibre axis.

The chemical composition has been written in such a way that the unit cell contains 4 molecules; $(OH)_6Mg_6Si_4O_{11} \cdot H_2O$. As is seen by



Fig. 4. Photograph of Chrysotile, showing the spreading of the spots along the layer lines (Clark and Aborn).

reference to Fig. 3, the four H_2O molecules occupy definite positions in the structure, each H_2O completing two Mg octahedra.

It is possible that these four units should not be considered as H_2O molecules, but as oxygen atoms sharing two hydrogen atoms with two neighbouring oxygen atoms. These latter are each attached to silicon and two magnesium atoms, and hence (by Pauling's rule) have a residual-valency which a link to hydrogen would compensate.

A striking feature of the photographs is the diffuseness of certain spots as contrasted with the sharpness of others. This is well brought out in Fig. 4¹⁾. Corresponding spots are diffuse in several varieties which

1) This photograph was taken by Dr. Aborn, Massachusetts Institute of Technology, to whom we wish to express our indebtedness.

we have examined, and the effect is also apparent in the photographs of Anderson and Clark⁴⁾). This suggests a variation in the spacing of the corresponding planes. Since the spots are drawn out along the layer lines, which are sharply defined, the "c" axis must be very constant in length. It is perhaps significant that the diffuseness is further confined to reflexions by planes for which the index "k" is not zero, suggesting that variability in length is limited to the *b* axis. This conclusion is in accord with the structure, for it is possible to picture modifications which would affect the repeat in the "b" direction, whereas the lengths of "c" and "a" are definitely fixed by the general plan.

Chrysotile is seen to be built up by the double silicon-oxygen chains which have been shown to be the structure units characteristic of the amphiboles. In this respect, therefore, chrysotile is very closely related to the amphiboles.

The three forms of commercial asbestos; monoclinic amphibole, orthorhombic amphibole, and chrysotile all have one structural feature in common. All three are built up out of the same form of silicon-oxygen chain, and it is to this fact that they owe their fibrous property.

30th August 1930.

Received 3rd October 1930.

4) H.V. Anderson and G. L. Clark, Industrial Chemistry, **21**, 924. 1929.

The Crystal Structure of Muscovite — $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$.

By

W. W. Jackson and J. West (Manchester).

(With 8 figures.)

1. Introduction.

In a recent communication to the National Academy of Sciences¹), L. Pauling has proposed in outline a general structural scheme for the micas and certain allied substances. Although general in scope, the work is preliminary in character and a more detailed treatment following upon further investigation has been promised for publication in this Journal.

A study of this important branch of the silicates had already begun in this laboratory before the appearance of Pauling's paper, and certain conclusions had been drawn with regard to the essential features of the mica-like structures which agree with those suggested by Pauling, whose method of approach to the problem had been different. Some of these features were pointed out by Prof. W. L. Bragg in his recent comprehensive survey of the silicate structures²).

Our own examination of the structures was based on extensive measurements on one of the micas — Muscovite, $KH_2Al_3(SiO_4)_3$, and has resulted in a complete determination of the structure. In view of the interest of these minerals we have thought it worth while to publish our work, which supports the general outline proposed by Pauling. Pauling's work gives in particular the sequence of atomic planes parallel to the basal plane (the cleavage plane); our own using as few assumptions as possible has determined in addition the precise way in which these planes are placed one on top of the other and determined all the parameters in the structure. The structure has been linked up with the crystallographic data and a very interesting relation with the structures of diopside and tremolite — representatives respectively of the pyroxene and amphibole groups of minerals — has been found.

¹) L. Pauling, Nat. Acad. Sci. **16**, 423. 1930. ²) Z. Krist. **74**, 237. 1930.
 This paper should be consulted for details concerning the various structures and structural points referred to in the present communication.

2. Structural scheme proposed by Pauling.

Pauling was led to suggest the main structural features of the micas by consideration of certain dimensional and other relations in the structures of Hydrargillite, $Al(OH)_3$, Brucite, $Mg(OH)_2$, and the two forms of silica β -tridymite and β -cristobalite. For these relations Pauling's paper should be consulted. Briefly it is suggested that incorporated in the structure of the micas are so-called "octahedral" and "tetrahedral" layers which have their counterpart in the four above-mentioned structures.

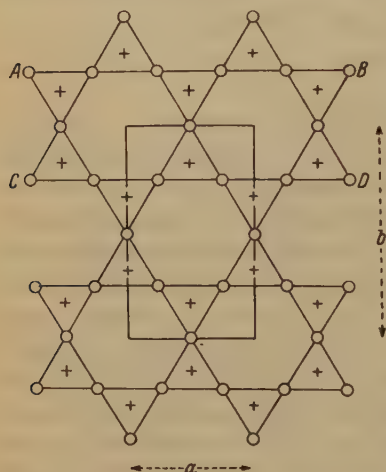


Fig. 4. Example of "tetrahedral" sheet. The rectangle outlined is the unit cell of muscovite projected on (001). The plane of oxygen atoms represented by crosses is 2.2 \AA above the plane of oxygen atoms represented by circles.

An octahedral layer consists of two sheets of oxygen atoms and hydroxyl groups in close-packed array. The inter-atomic distance in each sheet is about 3.0 \AA and the distance between the sheets is about 2.2 \AA . Some or all of the holes formed by groups of six atoms in the layer are occupied by the six-coordinated atoms of aluminium or magnesium — or by such atoms as can replace them.

A tetrahedral layer is a two dimensional network of oxygen tetrahedra (side 2.6 \AA) linked together after the manner shown in Fig. 4, the vertices of each tetrahedron pointing the same way. Each tetrahedron is occupied by a silicon or aluminium atom, and if we denote by "Si" a silicon or

four-coordinated aluminium atom, the composition of a tetrahedral layer is " Si_2O_5 ". The oxygen atoms forming the vertices of such tetrahedra have the same spatial distribution as those in the octahedral layer, whilst those forming the bases constitute with certain gaps (corresponding to the hydroxyl distribution) a close-packed array with inter-atomic distance about 2.6 \AA .

In the micas these two types of layer are associated in a special manner to form a composite layer. Two tetrahedral layers are so placed, one on each side of an octahedral layer, that the oxygen atoms of the octahedral layer coincide with those forming the vertices of the tetrahedra in the tetrahedral layer, and a mica structure consists essentially of a pile of such layers placed parallel to the (001) face — the plane

of perfect cleavage. In certain cases, depending on the chemical composition, these layers are supposed held together merely by stray electric forces; in others the layers are held together by interposed layers of metal atoms. Examples of the first type are Talc ($H_2Mg_3Si_4O_{12}$) and Pyrophyllite ($H_2Al_2Si_4O_{12}$), whilst Biotite ($KH_2Mg_3AlSi_3O_{12}$) and Muscovite are examples of the second type. In the first type all the tetrahedra in the tetrahedral layer contain silicon atoms; in the second type only three-quarters contain silicon atoms, the other quarter containing four-coordinated aluminium atoms.

In what follows we shall confine our attention to Muscovite.

3. General verification of the sequence of atomic planes parallel to (001).

The above structural considerations lead at once for muscovite to a simple succession of atomic planes parallel to (001), and dimensional considerations then suggest probable interplanar distances. Referring all planes to a standard plane through the middle of an octahedral layer and expressing distances from it in angular measure ($\theta_3 = 360^\circ \pi/d_{(001)}$). Pauling's results for the unit cell may be expressed thus

$d/2 = 9.98 \text{ \AA}$	{	180° —————	4 Al
		160° — — — — —	4 O + 2 OH
		130° —————	Al + 3 Si = 4 "Si"
		120° — — — — —	6 O
		90° —————	2 K
		60° — — — — —	6 O
		50° —————	Al + 3 Si = 4 "Si"
		20° — — — — —	4 O + 2 OH
		0° —————	4 Al

Using the now familiar quantitative methods, based in this case on a series of absolute measurements of the intensity of reflexion of RhK_α radiation from the (001) face of a specimen of Muscovite from Hundholmen (Nordland), we have investigated the structure parallel to (001), and *without making the assumptions outlined above* have deduced a succession of atomic planes identical in composition and position with that given by Pauling. Our exact parameters are included in the general parameter table (Table 2).

The agreement between observed and calculated values of F for the molecule is shown in Table 4. The observed intensities have been corrected for extinction.

Table 4.

Indices	$\sin \theta$	Observed intensity (ρ')	F for one molecule	
			Observed corrected for extinction	Calculated
(002)	0.034	28.6	44.7	45.5
(004)	.062	27.1	46.0	25.6
(006)	.092	64.6	43.0	40.4
(008)	.123	47.3	46.0	48.0
(0040)	.154	62.7	55.0	57.4
(0042)	.185	3.5	8.5	8.6
(0044)	.216	44.5	20.0	23.9
(0046)	.246	20.4	26.5	29.8
(0048)	.277	4.6	7.0	6.7
(0020)	.308	7.4	47.0	45.7
(0022)	.339	7.8	48.5	20.2
(0024)	.370	4.8	45.0	49.5
(0026)	.400	5.0	46.0	21.3
(0028)	.431	0	0	0.5
(0030)	.462	4.2	8.5	45.5
(0032)	.493	0.75	7.0	6.9
(0034)	.524	0	0	5.9
(0036)	.554	2.1	43.0	21.0
(0038)	.585	0.75	8.0	40.6

Table 2.

In this table of atomic coordinates equivalent atoms according to C_{2h}^6 are denoted by suffix.

Atom	Number of equivalent atoms in unit cell	$\theta_1 = 360^\circ x/a$	$\theta_2 = 360^\circ y/b$	$\theta_3 = 360^\circ z/c$
OH	8	$22\frac{1}{2}^\circ$	30°	20°
O_A	8	$22\frac{1}{2}$	450	20
O_B	8	$22\frac{1}{2}$	90	20
O_C	8	472	30	59
O_D	8	82	60	59
O_E	8	82	420	59
" Si_A "	8	42	450	$48\frac{1}{2}$
" Si_B "	8	42	90	$48\frac{1}{2}$
Al	8	90	30	0
K	4	0	30	90

The results of a final Fourier analysis of these spectra based on the data of Table 4 are shown in Fig. 2. The curve represents the distribution of electron density in sheets parallel to (001). Only one quarter of the cell is shown, the full curve being obtained by imagining reflexion planes placed at $\theta_3 = 0^\circ$ ($c = 0.0 \text{ \AA}$) and $\theta_3 = 90^\circ$ ($c = 5.0 \text{ \AA}$).

By analysing the curve into its constituent humps (see the broken curves in the figure) one can estimate the number of electrons associated with each hump and identify within limits the atoms represented. Certain small irregularities render electron counting somewhat difficult and too much stress should not be laid on the fact that the electron count yielded average values for the electron content of each type of atom which are consistent with the supposition that the atoms in the crystal are at least partially ionised.

Results of Electron Count.

Potassium 17.7 electrons

Aluminium 10.5

Silicon 10.7

Oxygen 9.6

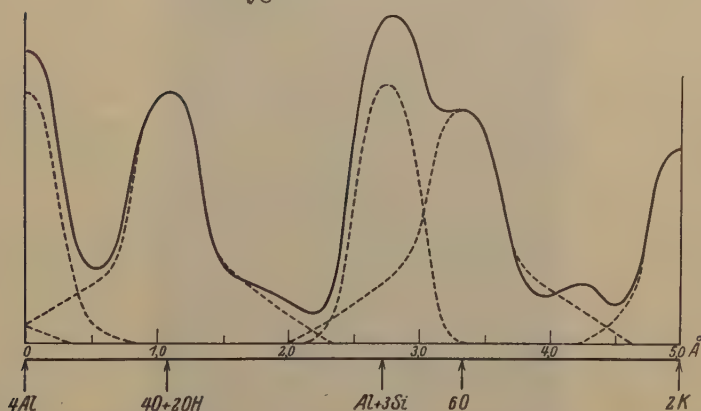


Fig. 2. Fourier Analysis of (00*l*) planes. Only one quarter of *c* axis is given.

The positions of the humps give us accurate values for the parameters parallel to the *c* axis. The similarity of the humps at $\theta_3 = 20^\circ$ and $\theta_3 = 60^\circ$ is evidence that the OH groups are accurately in the same plane as the oxygen atoms which, according to the scheme outlined in paragraph 2 form the vertices of the oxygen tetrahedra, whilst the narrow character of the hump at $\theta_3 = 0^\circ$ shows that the aluminium atoms are exactly at $\theta_3 = 0^\circ$. Expressed otherwise the sheets of atoms postulated above are "clean" sheets.

4. Pseudo-hexagonal Character of Muscovite.

That the structure of muscovite is pseudo-hexagonal in character is shown to some extent by the Laue diagram (Fig. 3) obtained by passing a beam of X-rays normally through a cleavage flake. The normal to (001) is the pseudo-hexagonal axis.

The pseudo-symmetry is more clearly demonstrated by Figs. 4a, 4b, 4c and 4d. Fig. 4a is a rotation photograph of muscovite taken with the (004) face horizontal reflecting from the face (040) and oscillating through 30° about the normal to (004). Fig. 4b is a rotation photograph of the same crystal still with (004) horizontal but reflecting from a plane inclined at 60° with (040) and again oscillating through 30° . The similarity between the two photographs is very striking. At the same time it is clear that the pseudo-hexagonal axis is not the true c axis. The true c axis has a length of 20.02 \AA and layer lines in

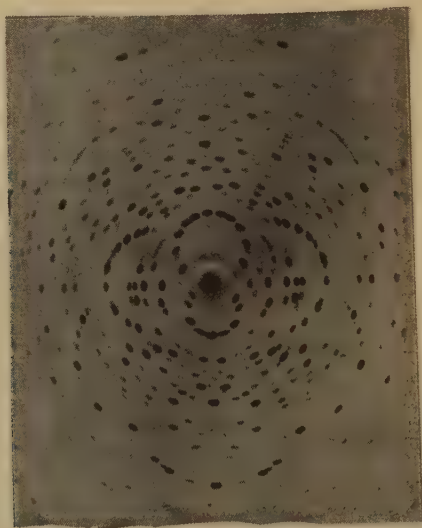


Fig. 3. Laue photograph of muscovite taken with X-rays passing normally through cleavage flake.

Fig. 4b corresponding to this spacing by no means contain all the spectra. Actually the crystal is monoclinic the true lattice being shown in Fig. 4e. The unit cell can of course be drawn in several ways. If we choose the lattice points $ABCD$ with the monoclinic angle $95^\circ 30'$ and take a rotation photograph with the axis AD vertical we obtain Fig. 4c. The strong spot on this diagram analogous to the strong spot (060) on Fig. 4a is then the $(33\bar{1})$, and the reflections on the zero layer line are of the type (410) . When we take as our unit the cell $ABEC$ and take a photograph with AC vertical we get Fig. 4d and the strong spot just mentioned becomes the (332) .

Adopting the first arrangement with $\beta = 95^\circ 30'$ an examination of this and a further set of rotation photographs supported by work on the spectrometer gave

$$a = 5.18 \text{ \AA}$$

$$b = 9.02 \text{ \AA}$$

$$c = 20.04 \text{ \AA}$$

$$\beta = 95^\circ 30'.$$

Modern crystallographers have adopted a monoclinic angle of very nearly 90° although it is interesting that Tschermak who first examined the micas suggested a monoclinic angle of 95° . Dana gives

$$a:b:c = .5774:1:3.343, \beta = 89^\circ 54'.$$

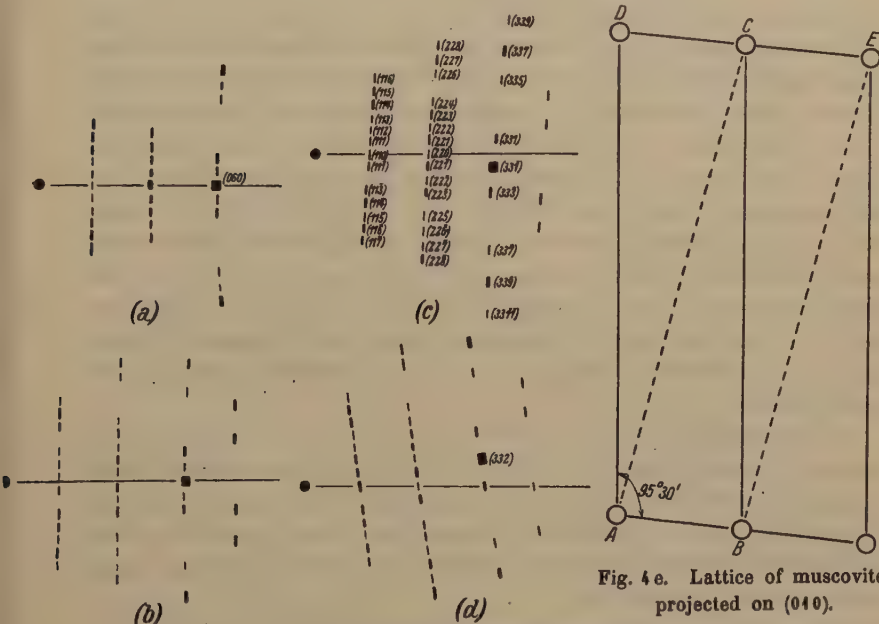


Fig. 4 e. Lattice of muscovite projected on (010).

Fig. 4. Rotation photographs showing pseudo-hexagonal character of muscovite.

It follows that if (hkl) be a plane in the true unit cell and (HKL) the corresponding face using the crystallographic ratios

$$H = h$$

$$K = k$$

$$L = \frac{1}{2}(h + 3l).$$

For example the $(33\bar{1})$, according to the true unit cell, which gave rise to the strong reflexion mentioned above is the crystallographic (410) face. This face does not appear on the crystal but the (221) face —

which in the true cell is the (110) plane — does occur fairly frequently and is well developed. Since this face is only inclined at a few degrees to the crystallographic (110) it is easy on a preliminary examination to imagine that the strong reflexion due to the true (33 $\bar{1}$) is in reality due to this face. Actually this latter face only gives rise to very weak reflexions [the true (110) series].

5. The Space Group.

The unit cell and Space group were originally determined by Mauguin for a number of the micas¹). Our own observations confined to work on muscovite confirms Mauguin's work. The X-ray data are consistent with the Space Groups C_s^4 and C_{2h}^6 . There is no evidence from other sources to suggest the polar space group and C_{2h}^6 is therefore preferred. Actually the structural scheme of octahedral and tetrahedral layers proposed by Pauling cannot strictly satisfy the conditions of either space Group. For, as consideration of the composition of the tetrahedral layer in muscovite will show, the c face cannot be centred. If however as suggested above we consider the four coordinated aluminium atoms and silicon atoms together under the term "Silicon" atoms we can effectively satisfy these Space Groups and may ascribe the failure of the X-rays to find the lower symmetry to the similar scattering power of aluminium and silicon. In our analysis we have done this and have not attempted in the final allotment of parameters to differentiate between the four coordinated aluminium and silicon atoms.

Of the symmetry elements of C_{2h}^6 the (001) face is centred and the symmetry planes parallel to (010) consist of two sets of glide planes with translations $c/2$ and $a/2 + c/2$ respectively. There are four sets of symmetry centres; these are arranged on planes parallel to (001) and $c/2$ apart and these planes are inter-leaved midway by planes containing digonal rotation axes.

General Data.

Volume of unit cell = $932 \times 10^{-24} \text{ \AA}^3$

Number of molecules $(KH_2Al_3(SiO_4)_3) = 4$

Absorption Coefficient (RhK_α rays) = 8.64 (calculated)
= 10.1 (observed).

The specimen used was an excellent one from Hundholmen where muscovite occurs associated with albite. The crystal, for which we are indebted to the Director of the Mineralogical Institute Oslo, has not been

¹) C. Mauguin, C. r. 185, 288. 1927; 186, 879 and 1131. 1928.

chemically analysed but crystals from this locality are considered rather pure. The agreement between the two absorption coefficients supports this for a slight admixture of iron would account for the slight difference.

The value adopted for the extinction coefficient "g" in the equation $\varrho = \varrho'/(1 - 2g\varrho')$ whereby observed intensities of reflexion ϱ' are reduced to the intensities ϱ appropriate to an ideal mosaic crystal was 5.2×10^3 .

The F' curves adopted for the various atoms are substantially those given in an earlier paper¹⁾.

6. Determination of the parameters parallel to (001)

i. e. θ_1 and θ_2 .

The analysis of the (004) spectra gave the constitution and succession of the atomic planes parallel to (004)—and therefore the θ_3 parameters for all the atoms. The remaining problem of finding the $\theta_1(x)$ and $\theta_2(y)$

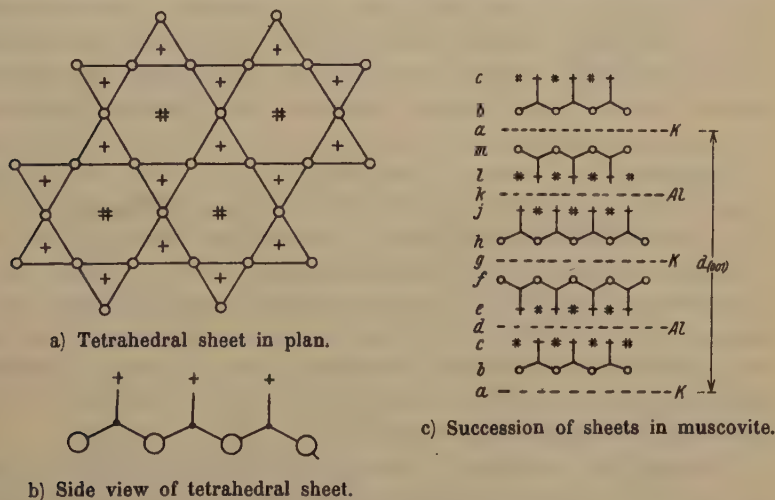


Fig. 5. Structural conventions used in text.

parameters is really that of finding how these planes parallel to (004) are arranged relatively to each other as we pass along the normal to (004), and this problem is still further simplified when we assume the existence of the sheets of tetrahedra described above.

Thus consider Fig. 5a which is an amplification of Fig. 4 using certain convenient conventions. The circles represent atoms forming the bases of the tetrahedra and are in one plane (parallel to the basal plane)

1) W. L. Bragg and J. West, Z. Krist. **69**, 448. 1928.

whilst the single crosses represent the vertices. The double crosses indicate possible positions for further oxygen atoms; if in the plane of the circles they help to form a plane of atoms in close packed array with interatomic distance 2.59 \AA , whilst if in the plane of the single crosses they serve to form a similar type of plane this time with an interatomic distance 3.0 \AA . Actually the (004) spectra showed that the OH groups occupy the positions of the double crosses when these are in the plane of the single crosses; the other positions are vacant. Fig. 5b represents a side view of Fig. 5a; the three short lines defining a tetrahedral group intersect in the centre of gravity which is occupied by a "silicon" atom. According to the (00f) spectra a series of such layers could be arranged as in Fig. 5c and separated by layers of potassium or aluminium atoms. These layers are lettered for purposes of reference and are identical with those in § 3.

C_{2h}^6 would require the K atoms to be at a set of symmetry centres or on the digonal rotation axes. All other atoms may be in the general position. Referring to planes of type f and h we find that if we place f with respect to the identical plane h in such a way that we have an effective reflexion plane between them we can find just sufficiently numerous and large holes for occupation by the K atoms which have to be accommodated. Such an arrangement — in which each K atom is surrounded by twelve oxygen atoms — gives an interatomic distance $K-O$ of 3.09 \AA . The corresponding distance found recently in KH_2PO_4 is 2.82 \AA ⁴). The only alternative arrangement — one in which the K atoms are each associated with six oxygen atoms — gives a $K-O$ distance of 2.27 \AA and is very unlikely. We therefore adopt the first arrangement as the ideal case with the proviso that slight distortion may occur in the form of a shear of the planes parallel to (004). Similar remarks apply to planes m and b .

It follows that we have a succession of double sheets of oxygen tetrahedra base to base viz. of type e to j each of which has hexagonal symmetry. It must therefore be the way in which these double sheets are stacked which lowers the symmetry to monoclinic, and we require to know exactly how the layer e is placed on c and, similarly, how layer l is placed on layer j . We know from the interplanar distances that the two identical planes e and c which consist of oxygen atoms and hydroxyl groups are combined in a close-packed manner; similarly for l and j . There are therefore only two different ways with respect to the b axis of the unit cell in which one layer may be placed relative

⁴) J. West, Z. Krist. **74**, 306. 1930.

to the other. One is to imagine the layer e derived from c by displacing c normally to itself through a distance 2.2 \AA and then moving it in its own plane and at right angles to the b axis through a distance equal to one third of the a axis (see for example Fig. 4 and Fig. 5a). It follows from the presence of glide planes parallel to (010) that the two corresponding planes l and j at a distance away of $c/2$ will have the same relation. With this arrangement only two positions for the aluminium atoms are possible. In one position the complete structure would possess reflexion planes parallel to (010) and is therefore ruled out. The other alternative is definitely ruled out by a consideration of the quantitative X-ray data available for the (010) spectra alone.

The *second* way of displacing the two layers c and e is to derive e from c by imagining the layer c to be raised 2.2 \AA as before and then moved in its own plane the *same distance* as before (one third of the a axis) *but in a direction making 30° with the b axis*. A similar displacement at an angle of 150° with the b axis for the two planes l and j serves to satisfy the monoclinic character of the unit cell and to fulfil the dimensional requirements. Our ideal displacements give a monoclinic angle 95° ; the experimental value was $95^\circ 30'$.

Table 3.

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity(q')	F for one molecule	
			Observed corrected for extinction	Calculated
(020)	0.068	9.0	8.0	4.0
(040)	.134	47.3	46.4	48.5
(060)	.204	407.8	65.0	65.0
(080)	.272	8.9	40.8	40.2
(0400)	.339	0	0	4.0
(0420)	.407	44.4	28.4	36.6
(0440)	.475	0	0	0
(0460)	.543	0.40	2.7	3.4
(0480)	.611	4.60	42.4	44.0

The only really strong spectrum, (060), requires an extinction coefficient $g=2.07 \times 10^3$ which is definitely less than that adopted the (004) series. This is not unreasonable in view of the very striking difference in the character — physical and structural — of the cleavage face and the faces in the pseudo hexagonal zone. The other $(0k0)$ spectra are not seriously affected by extinction.

This arrangement fits in with the two possible space groups, and in C_{2h}^6 places one set of symmetry centres at the point of contact of

Table 4.

Qualitative Results. (MoK_{α} Radiation.)

Intensities are given on arbitrary scale. In comparing the results allowance should be made for the glancing angle.

Indices	$\sin \theta$	Intensity	F' (molecule) Calculated	Indices	$\sin \theta$	Intensity	F' (molecule) Calculated
(110)	.069	3	19	(225)	.164	0	0
(111)	.069	5	20	(043)	.166	2	16
(111)	.071	3	9	(044)	.171	2	14
(112)	.072	4	4	(045)	.179	0	4
(112)	.077	2	9	(208)	.181	2	18
(020)	.077	4	4	(313)	.183	1	3
(021)	.077	4	11	(2010)	.185	4	56
(113)	.078	4	19	(312)	.187	3	18
(022)	.085	4	8	(313)	.193	3	20
(113)	.086	4	6	(046)	.196	1	9
(114)	.087	5	38	(2040)	.205	4	41
(023)	.089	2	21	(314)	.200	3	18
(114)	.097	5	38	(330)	.205	0	0
(115)	.099	2	13	(331)	.205	10	65
(024)	.107	2	24	(332)	.205	0	0
(115)	.108	5	22	(333)	.206	3	15
(116)	.110	4	33	(334)	.208	3	21
(200)	.118	4	37	(334)	.208	0	0
(025)	.118	3	35	(048)	.211	0	0
(116)	.121	4	29	(335)	.212	0	6
(202)	.121	7	46	(332)	.212	0	0
(202)	.123	3	14	(336)	.215	0	0
(204)	.127	5	46	(333)	.215	0	0
(026)	.134	1	7	(337)	.222	2	6
(131)	.136	4	41	(334)	.222	0	0
(220)	.137	2	4	(335)	.227	1	6
(227)	.137	4	20	(339)	.237	5	28
(221)	.138	4	21	(337)	.237	6	30
(222)	.138	4	20	(061)	.237	1	0
(204)	.139	1	9	(062)	.238	2	16
(223)	.140	4	34	(400)	.238	5	51
(222)	.144	3	19	(403)	.240	4	45
(224)	.144	0	1	(063)	.241	0	0
(206)	.144	4	33	(402)	.245	4	31
(223)	.149	3	14	(406)	.245	3	26
(225)	.150	1	0	(064)	.246	0	1
(224)	.154	1	5	(065)	.251	0	0
(226)	.156	1	0	(066)	.259	1	4
(041)	.159	2	18	(067)	.266	0	0
(206)	.160	3	24	(260)	.276	5	39
(208)	.160	1	7	(068)	.277	3	26

two OH groups; the potassium atoms are then on the digonal rotation axes. There is now only one position for the aluminium atoms which strictly satisfies the space group C_{2h}^6 . This is the one adopted and justified by the experimental data; these atoms (constituting two thirds of the aluminium content of the cell) are six coordinated, are in the general position in the cell and are so associated that two atoms share two hydroxyl groups. A further possibility assuming lower symmetry was considered and rejected in which the aluminium atoms were of two kinds. Each was as before surrounded by four oxygen atoms and two hydroxyl groups arranged octahedrally but the configuration of the OH groups about the two aluminiums differed.

The final ideal coordinates adopted for the atoms are given in Table 2. In the absence of a detailed quantitative examination of spectra from planes in the pseudo-hexagonal zone and failing a knowledge of the accurate chemical composition, there is no point in attempting to find the numerous parameters more accurately. In Table 3 are given some quantitative results for the (040) spectra, whilst in Table 4 are collected qualitative results for general spectra. The agreement between the experimental and calculated data is not perfect but it is sufficient to establish the structure.

7. Relation between the Structures of Diopside, Tremolite and Muscovite.

The structure of the pyroxene Diopside, $CaMg(SiO_3)_2$, investigated by B. E. Warren and W. L. Bragg¹⁾, is characterised by the presence of endless single chains of silicon-oxygen tetrahedra arranged parallel to the c axis and having the composition SiO_3 . A position of such a chain is represented by the string of tetrahedra along the line AB in Fig. 4 and the plane of oxygen atoms represented in this figure by circles will be termed the base of chain. Fig. 6 is a projection (after Warren) of the unit cell of diopside on (001). The $Si-O$ chains (now viewed endwise) are distinguished by drawing the valency bonds Si to O in full lines. All four chains shown have their bases parallel to (400); the two upper ones have their vertices pointing towards each other whilst the two lower have their bases facing each other. The extension of the pattern to adjacent cells being clear it is seen that whereas the vertices of two chains are held together by Mg rather than Ca atoms the reverse is the case for the bases.

1) B. E. Warren and W. L. Bragg, Z. Krist. 69, 468. 1928.

Clearly this simple process may be applied to the structure of Tremolite itself. Thus, if in Fig. 7 we imagine reflexion planes placed at SS , and make the process at each plane SS identical with that for RR in Diopside, we derive the structure given in Fig. 8 and obtain $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ for the corresponding formula, having substituted $Mg(OH)_2$ for $2(CaO)$ in the tremolite formula.

In this structure the double $Si-O$ chains characteristic of Tremolite have extended laterally to form tetrahedral sheets similar to that of Fig. 4. The two tetrahedral sheets shown in Fig. 8 have their vertices pointing towards each other and the two sets of vertices form one of the "octahedral" sheets described in § 4 being held together by Mg atoms which occupy all the holes available for six-coordinated atoms. By extending the atomic pattern of Fig. 8 it is clear that the bases of adjacent tetrahedral sheets are not held together by any atoms and we must therefore suppose them weakly held by stray electric forces. We may anticipate as one consequence that the dimension of the unit cell in a direction normal to the sheets will be greater than the corresponding dimension in Tremolite [the spacing of (400)].

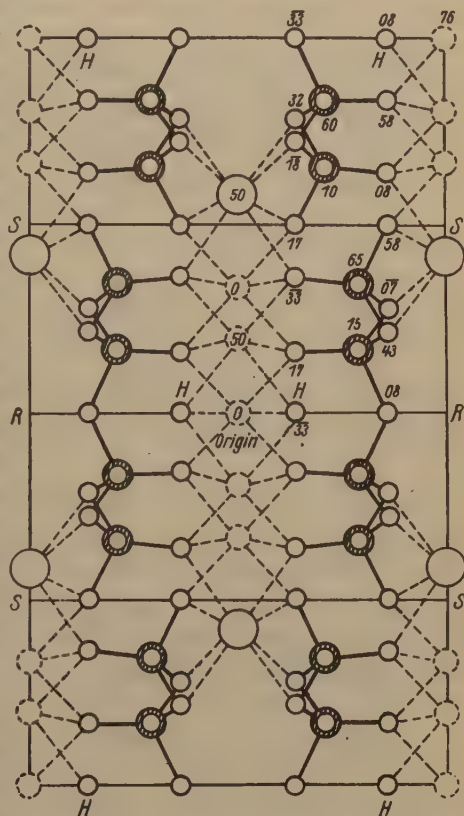


Fig. 7. Structure of Tremolite projected on (004).

The formula $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ appropriate in Fig. 8 is that of Talc, and the structure represented is essentially that proposed by Pauling on other grounds and referred to in § 41). Although the structure of Talc

1) There still remains of course a certain option in the precise way in which one tetrahedral sheet is placed relatively to its parallel neighbour as we travel along their common normal.

has not actually been determined the physical properties of this substance are well explained by the structure described.

Now in a paper on the structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles¹⁾. Warren shows that in an aluminous amphibole such as hornblende, for example, where some of the silicon atoms are replaced by aluminium atoms and atoms such as potassium or sodium

are introduced to satisfy the valency requirements, the structure is essentially that of Tremolite, and suggests that the *K* or *Na* atoms are accommodated at some of the points *RR* in Fig. 7. In these positions where they assist in holding together the bases of two double-chains (some tetrahedra in which contain aluminium atoms instead of silicon atoms) they are surrounded by twelve oxygen atoms, six from each chain.

In a similar way in the structure given in Fig. 8 and suggested for Talc, if we replace some of the silicon atoms by aluminium atoms and introduce sufficient potassium atoms to satisfy the valency demands, we must place these *K* atoms at such points as *R* and *S*, where they will be surrounded by twelve oxygen atoms. In particular if one quarter of the silicon atoms be replaced by aluminium

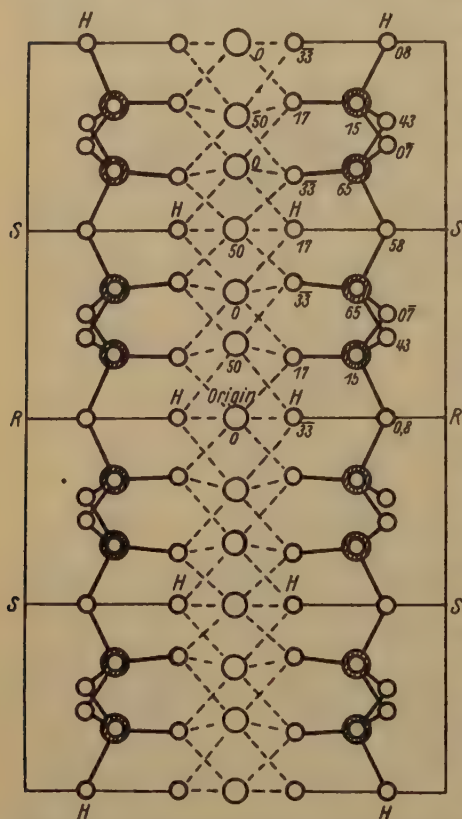


Fig. 8. A possible structure for talc deduced from Tremolite.

atoms and the necessary atoms of potassium introduced, and, if in addition, the whole of the magnesium atoms in the octahedral layers be removed to allow substitution by two thirds their number of aluminium atoms (with six-coordination) we obtain the formula for Muscovite, $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ and, essentially the structure for Muscovite suggested

1) B. E. Warren, Z. Krist. **72**, 493. 4930.

by Pauling. The actual structure found and discussed above differs from Fig. 8 only in the exact way in which the tetrahedral sheets are placed relatively to each other.

The presence of the K atoms in the positions R and S causes the binding between the bases of adjacent sheets to be stronger than in Talc, a fact which is reflected in the difference in physical properties between these two substances. At the same time since this binding is weaker than in Tremolite we expect to find relative to the corresponding dimension in Tremolite an increase in the dimension of the unit cell perpendicular to the sheets. This is borne out in the following comparison, the (001) face in Muscovite corresponding to the (100) face in Diopside and Tremolite.

Diopside	Tremolite	Muscovite
$CaMg(SiO_3)_2$	$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$	$KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
$2d(100) = 18.68\text{\AA}$	$2d(100) = 18.80\text{\AA}$	$d(001) = 19.96\text{\AA}$
$b = 8.89$	$b/2 = 8.90$	$b = 9.02$
$c = 5.24$	$c = 5.26$	$a = 5.18$

In conclusion we wish to express our gratitude to Professor W. L. Bragg, F.R.S., for his many suggestions and interest during the course of the work.

Summary.

The structure of Muscovite $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ has been examined by both quantitative and qualitative methods. The structure found confirms — giving greater details — that proposed recently in outline by Pauling, and discusses the close connection which exists between the pyroxenes and amphiboles on the one hand and the mica-like structures on the other.

Received 26th September 1930.

X-ray Investigations on Copper-Arsenic Alloys.

By

Nobuyuki Katoh, Yokohama, Japan.

Earlier investigations.

According to the thermal and microscopic investigations of Hiorns¹⁾ there should exist no less than three intermediate phases in the copper-arsenic system within the range 0—44% *As*, corresponding to the formulas Cu_3As , Cu_5As_2 and Cu_2As . Friedrich²⁾ using the same methods of investigation, claims to have found Cu_3As and Cu_5As_2 , but he did not confirm the existence of Cu_2As .

The electrical properties of these alloys were first studied by Matthiessen and Holzmann³⁾. Friedrich⁴⁾ observed an abrupt change of direction in the conductivity curve at the limit of the saturation of arsenic in the copper phase. Puschin and Dischler⁵⁾ measured the conductivity of a series of alloys containing up to 43% *As*. This investigation did only confirm the existence of one intermediate phase, namely Cu_3As .

By passing arsenic vapour over hot copper Koenig⁶⁾ succeeded in producing macroscopic crystals of Cu_3As which have been subjected to crystallographic measurements. According to Stavanoic⁷⁾ they crystalize in the orthorhombic system with axial ratio 0.5771 : 4 : 4.0206, while Wright⁸⁾ describes the symmetry as hexagonal with an axial ratio 4 : 4.539.

Quite recently Ramsdell⁹⁾ found that crystals of Cu_3As produced by Koenig's method and material produced by fusion give the same X-ray pattern, a result which has been confirmed by the present author. Although the crystals are quite well developed, the powder photograms show that their composition is not uniform. Ramsdell made no attempt to determine the structure.

-
- 4) A. Hiorns, *Electro-chemist and metal.* **3**, 648. 1904. 2) K. Friedrich, *Metallurgie* **5**, 529. 1908. 3) A. Matthiessen und Holtzmann, *Metallurgie* **5**, 529. 1908. 4) K. Friedrich, *ibid.* 5) N. A. Puschin und E. Dischler, *Z. anorg. Ch.* **80**, 65. 1913. 6) G. A. Koenig, *Z. Krist.* **38**, 529. 1903. 7) S. Stevanoic, *Z. Krist.* **37**, 246. 1903. 8) F. E. Wright, *Z. Krist.* **38**, 509. 1903. 9) L. S. Ramsdell, *Am. Min.* **14**, 488. 1929.

By melting the theoretical quantities of the components in an evacuated quartz tube, Machatschki¹⁾ prepared alloys of the compositions Cu_3As and Cu_5As_2 , and subjected them to an X-ray investigation. All interferences of Cu_3As were accounted for by a quadratic form of the hexagonal type, and the lattice dimensions were found to be the following:

$$a = 7.200 \text{ \AA}, \quad c = 7.478 \text{ \AA}.$$

The axial ratio is $c:a = 4.039$.

Machatschki also made a goniometric determination of the axial ratio of crystals obtained by Koenig's method. The following table shows the result obtained by him compared with those which he has calculated from the data of Stevanoic and of Wright²⁾.

	$c:a$
Machatschki	4.023
Stevanoic	4.0206
Wright	4.0259

The alloy with the compositions Cu_5As_2 was found by Machatschki to be inhomogeneous but to consist mainly of a phase with the same structure as Cu_3As but with slightly different lattice dimensions.

Preparation of samples and their chemical analysis.

The alloys with less than 30% *As* were prepared in a high frequency induction furnace in nitrogen atmosphere³⁾. 20 grams of electrolytic copper were first melted in a magnesia crucible. The arsenic (Kahlbaum) was then dropped into the melt. The alloys with higher content of arsenic were prepared by melting copper and arsenic together in an evacuated quartz tube, as described by Thomassen⁴⁾. In order to obtain a uniform product, the tube was turned after fusion, allowing the melt to flow down along the wall of the tube. Samples of 6 to 7 grams were prepared in this way.

The composition of the samples could be estimated by weighing the product obtained and assuming that no copper was lost during the melting process⁵⁾. The content of copper was however also determined analytically by one of the following methods.

All samples were dissolved in warm nitric acid and evaporated with sulphuric acid. When the arsenic content was low, a copper sulphate solution free from arsenic was obtained by evaporation with hydro-fluoric acid⁶⁾. Copper was then determined electrolytically in the presence of

1) F. Machatschki, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **59**, 437. 1929; (A), **1930**, 13—19.

2) loc. cit.

3) G. Hägg, Nova Acta Soc. Sci. Upsaliensis (4), **7**. No. 4.

1929. 4) L. Thomassen, Z. physikal. Ch. **135**, 385. 1928. 5) Puschin, loc. cit.

6) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 1927.

nitric acid. The samples with higher content of arsenic were treated according to a method described by Jannasch and Biedermann¹⁾. The sulphate solution was made strongly alkaline and the copper was reduced by hydrazine sulphate. The copper was then dissolved in acid and determined iodometrically.

X-ray analysis.

The X-ray tube used was of the Hadding-Siegbahn type and was run at 45 kV, and 10 ma. Three cameras of the focussing type²⁾ covering together the whole diffraction range, were used. The time of exposure varied from 5 to 8 hours. The cameras were constructed by G. Phragmén and were calibrated with sodium chloride. The *K*-radiation of chromium was used through the work.

The α phase. According to Friedrich³⁾, copper dissolves about 4% *As* at room temperature. The dimensions of the face-centred cubic copper phase (α) increase with the arsenic content. While the edge of the elementary cube is for pure copper 3.608 Å, it was found to be 3.629 Å for an alloy with 2.0% *As*. At the limit of solubility at room temperature the edge was found to be 3.640 Å.

The β phase. Friedrich found the β phase to have a homogeneity range extending from 28.6 to 29.6% *As*. This was confirmed by the present author. As already mentioned, Machatschki succeeded in finding the elementary dimensions of this phase. Before Machatschki's work was published, the present author had also found the quadratic form. The following dimensions were determined by the author.

	a	c	$a:c$
<i>Cu</i> -limit of homogeneity range	7.124 Å	7.293 Å	1.024
29.1% <i>As</i>	7.118 Å	7.279 Å	1.023
<i>As</i> -limit of homogeneity range	7.095 Å	7.267 Å	1.024

The density of *Cu₃As* was determined by several authors as follows:

Stevanoic	7.92—8.10
Weisbach	7.0—7.5
Machatschki	7.88
calculated from Koenig	7.94

The most probable number of molecules in the unit cell is 6, which according to the X-ray data of the author would give the theoretical density 8.22.

1) P. Jannasch und K. Biedermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 634. 1900.

2) H. Bohlin, Ann. Physik **61**, 423. 1920; A. Westgren and G. Phragmén, Phil. Mag. **50**, 348. 1925.

3) loc. cit.

Table I gives the X-ray data of an alloy within α — β two phase range. Table II shows the data of a slowly cooled alloy with 30.9% *As*, only faint lines appear besides those belonging to the β phase. When the same specimen was quenched from 630°C, however, a number of new lines appeared (Table III). This might also be expected from Friedrich's diagram. The lines of the β phase occupy exactly the same positions in both photograms, which shows that the limit of the homogeneity range is not appreciably influenced by the temperature.

Table I.

Powder photogram of a *Cu—As* alloy with 49.6% *As*.
Cr—K-Radiation.

Intensity	β Phase				α Phase	
	$\text{Sin}^2\theta/2_{\text{obs.}}$	Radiation	<i>hkl</i>	$\text{Sin}^2\theta/2_{\text{calc.}}$	<i>hkl</i>	$\frac{\text{Sin}^2\theta/2}{\Sigma h^2}$
w.	.0995	α	002	.0982	—	—
w.	.1042	α	110	.1029	—	—
w.	.1289	α	111	.1275	—	—
w.	.2020	α	112	.2011	—	—
m.	.2361	α	202	.2354	—	—
st.	.2453	β	—	—	111	.0818
m.	.2555	β	300	.2558	—	—
w.	.2642	α	211	.2647	—	—
w.	.2686	β	113	.2683	—	—
v. st.	.2958	α	—	—	111	.0986
st.	.3088	α	300	.3088	—	—
st.	.3233	α	113	.3239	—	—
v. w.	.3380	α	212	.3384	—	—
v. w.	.3465	—	—	—	—	—
st.	.3946	α	—	—	200	.0987
v. w.	.4070	α	302	.4070	—	—
m.	.6323	α	223, 214	.6323, .6331	—	—
v. w.	.6540	β	—	—	200	.0818
st.	.7889	α_1	—	—	220	.09864
m.	.7949	α_2	—	—	220	.09899
w.	.9000	β	—	—	311	—
w.	.9254	α_1	330	.9254	—	—
w.	.9285	α_2	330	.9285	—	—
w.	.9408	α_1	404	.9408	—	—
w.	.9436	α_2	404	.9442	—	—

Alloys with higher content of arsenic will be subjected to continued investigations. In alloy with the composition Cu_5As_2 was tempered at 700°C for 7 days and quenched from 670°C. The photogram was not homogenous and the photogram showed lines belonging to the β phase.

Table II.

Powder photograph of a slowly cooled *Cu—As* alloy containing 30.86% *As*.
Chromium *K*-Radiation.

Intensity	Radiation	$\text{Sin}^2\theta/2_{\text{obs.}}$	<i>hkl</i>	$\text{Sin}^2\theta/2_{\text{calc.}}$
m.	α	.0987	002	.0988
w.	α	.4035	440	.4037
w.	α	.4296	444	.4284
w.		.4746	—	—
w.	β	.4968	202	.4966
w.	α	.2032	442	.2025
st.	α	.2378	202	.2374
m.	β	.2569	300	.2579
w.	β	.2656	244	.2667
m.	β	.2695	443	.2705
v. st.	α	.3406	300	.3444
v. w.	α	.3476	—	—
v. st.	α	.3253	443	.3264
m.	α	.3899	242	.3408
m.	α	.4089	302	.4099
w.	α	.4290	404	.4299
v. w.	α	.4385	224	.4395
v. w.	α	.4735	331	.4741
v. w.	α	.4990	444	.4994
w.	β	.5279	244, 223	.5284, .5284
st.	α_1	.6374	244, 223	.6372, .6374
w.	α_2	.6394	244, 223	.6396, .6394
v. w.	α	.6848	324	.6845
w.	α	.7506	444	.7508
m.	α_1	.7557	305, 322	.7560, .7556
w.	α_2	.7583	205, 322	.7587, .7583
m.	β	.7867	404	.7864
w.	$\beta + \alpha$.8245	424, 442	.8230, .8248
m.	α_1	.8449	344	.8448
w.	α_2	.8484	344	.8478
v. w.		.8556	—	—
v. w.	α	.8594	215	.8598
m.	α_1	.8897	504, 006	.8889, .8896
w.	α_2	.8938	504, 006	.8924, .8928
st.	α_1	.9334	330	.9334
w.	α_2	.9363	330	.9366
st.	α_1	.9485	404, 443	.9485, .9484
m.	α_2	.9522	404, 443	.9518, .9517
w.	α	.9635	502	.9634

Table III.

Powder photogram of a *Cu*—*As* alloy with 30.86% *As* quenched from 630° C. Chromium *K*-radiation.

Intensity	$\text{Sin}^2\theta/2_{\text{obs.}}$	Radiation	<i>hkl</i>	$\text{Sin}^2\theta/2_{\text{calc.}}$
w.	.0988	α	002	.0988
w.	.1185	α	—	—
w.	.4289	α	444	.4284
w.	.1860	α	—	—
w.	.2129	α	—	—
m.	.2195	α	—	—
m.	.2369	α	202	.2374
m.	.2492	β	—	—
v. w.	.2566	β	300	.2579
w.	.2632	β	—	—
m.	.2707	β	443	.2705
m.	.2796	α	—	—
st.	.3018	α	—	—
w.	.3406	α	300	.3444
st.	.3193	α	—	—
st.	.3259—.3302	α	443	.3264
m.	.3394	α	212	.3408
m.	.4445	α	302	.4099
w.	.4302	α	404	.4299
st.	.6365	α_1	214, 223	.6373, .6372
w.	.6394	α_2	214, 223	.6396, .6394
m.	.6933	α	—	—
v. w.	.7232	α	445	.7245
m.	.7464	α	—	—
m.	.7572	α	205, 322	.7560, .7556
m.	.7744	β	330	.7738
w.	.7867	β	404	.7864
w.	.8244	α	442	.8248
w.	.8454	α	344	.8448
v. w.	.8942	α	504, 006	.8924, .8949
st.	.9133	α_1	—	—
w.	.9158	α_2	—	—
w.	.9340	α	330	.9334
st.	.9436	α_1	—	—
w.	.9456	α_2	—	—
st.	.9488	α_1	404, 443	.9485, .9484
w.	.9544	α_2	404, 443	.9518, .9517

A quenched alloy containing 38.7% *As* contains no more β phase. It was found to consist of primary crystals in an eutectic. The author confirmed Friedrich's observation that these primary crystals slowly decompose into two new phases.

Summary of the results.

The crystal structures and the lattice dimensions of the phases existing between 0 and ca. 31% *As* were determined.

1. The α phase, a solid solution of arsenic with copper, has a face-centered lattice as copper itself. The edge of the unit cube increases from 3.608 Å to 3.640 Å according to the concentration of arsenic. The density of the saturated solid solution of arsenic with copper at ordinary temperature was found to be 8.75 from the X-ray data.

2. The β phase. The dimensions of the hexagonal unit cell at *Cu*-limit of homogeneity range were found as follows:

$$a = 7.424 \text{ Å}, \quad c = 7.293 \text{ Å},$$

giving the corresponding axial ratio $c/a = 4.024$.

From available data of the density, the unit cell seems to contain 6 molecules.

The dimensions vary according to the concentration of arsenic, while the axial ratio does not change appreciably. The dimensions of the saturated solid solution were $a = 7.095 \text{ Å}$, $c = 7.0267 \text{ Å}$, with axial ratio $c/a = 4.024$.

The homogeneous region of the phase was also confirmed:

Finally, the author wishes to express his gratitude for all interest and encouragement shown by Professor A. Westgren, Ph. D., under whose guidance this work has been carried out. He also desires to thank Professor C. Benedicks, Ph. D., who allowed him to carry out much of the work at the Metallographic Institute in Stockholm. The author also indebted to Dr. G. Hägg for much valuable assistance and advice.

Institute of General and Inorganic Chemistry of the University,
Stockholm, May 20. 1930.

Received July 28th, 1930.

Stereochemie der Kristallverbindungen.

IV. Die Atomabstände in den Kristallen.

Von

Paul Niggli in Zürich.

(Mit 4 Textfigur.)

Grundprinzipien des in diesen Abhandlungen¹⁾ eingenommenen Standpunktes sind:

1. Ein zweckmäßig angewandtes Symmetrieprinzip gestattet die Voraussage bevorzugter Idealbaupläne der Kristallverbindungen.
2. Durch Vergleich der Atomabstände verschiedener Ordnung (z. B. erster und zweiter Sphäre, Zwischensphäre) ist eine Klassifikation dieser Kristalltypen möglich.
3. Durch die Natur der an einer Kristallverbindung teilnehmenden Atome sind innerhalb der Variationsgrenzen die Abstandsverhältnisse bestimmt, wodurch sich die Zugehörigkeit zu einem gegebenen, oft deformationsfähigen Bauplan von selbst einstellt.

Bei der Betrachtung der Verbindungen AB gelang es, die Abstandsverhältnisse, im besonderen die sogenannten »Anziehungsabstände«, als Funktion der Stellung der Elemente im periodischen System zu erkennen. Beim Übergang zu Verbindungen mit anderen stöchiometrischen Verhältnissen wäre es offenbar zweckmäßig, eine Übersicht aller atomaren Abstandsverhältnisse in Kristallen zu besitzen, soweit sie durch den Charakter der Bausteine bedingt sind. Im folgenden wird gezeigt, daß es Gesetzmäßigkeiten gibt, die uns gestatten aus wenigen einfachen Annahmen alle wichtigen, in Frage kommenden Abstandsverhältnisse mit genügender Genauigkeit zu überblicken. Es wurde so vorgegangen, daß zunächst das bekannte Material der Strukturanalyse verarbeitet wurde, um daraus für weitere Untersuchungen brauchbare Regeln abzuleiten.

Zunächst wollen wir die Abstandsverhältnisse der Elemente A mit den Ordnungszahlen 3—6, 11—14, 19—32, 37—50, 55—82 gegenüber den mindestens teilweise typisch elektronegativer sich verhaltenden Elementen B' 6—9, B'' 11—14, B''' 32—35, B'''' 50—53 untersuchen.

¹⁾ Siehe Z. Krist. I. in 74, 433. 1930; II. in 75, 228. 1930; III. in 75, 502. 1930.

Eine erste, mit genügender Genauigkeit erfüllte Regel sagt aus:

Der Abstand (des Schwerpunktes) eines Elementes A mit allen Elementen einer Gruppe B'' (B' oder B'' oder B''' oder B'''') ist ungefähr gleich groß, vorausgesetzt, daß es sich um einen für den Zusammenhalt der Kristallverbindung unmittelbar wichtigen, relativ kürzesten Abstand handelt.

So sind z. B. die Abstände

$$\left. \begin{array}{l} R \rightarrow O \\ R \rightarrow F \\ R \rightarrow N \\ R \rightarrow C \end{array} \right\} \text{ alle einander ähnlich.}$$

Beispiel:

Der Abstand $Ca \rightarrow O$ beträgt in Ångströmeinheiten (Å):

in CaO	2,47
in $Ca(OH)_2$	2,42
in $CaCO_3$	2,37—2,49
in $CaSO_4$	ca. 2,2 (minimal)
in Titanit	2,44
in $CaTiO_3$	2,69
in $CaZrO_3$ und $CaSnO_3$	ca. 2,7—2,8
in Diopsid	2,40
in Grossular	2,32
in Apatit	ca. 2,35
in Pyrochlor	2,24 und 2,56

Der Abstand $Ca \rightarrow F$ beträgt in Å:

in CaF_2	2,36
in Apatit	ca. 2,35

Der Abstand $Ca \rightarrow N$ in $CaCN_2$ ist 2,40

Der Abstand $Ca \rightarrow C$ in CaC_2 ist 2,48.

Es wäre müßig zu versuchen, eine Reihenfolge der Abstände $Ca \rightarrow O$, $Ca \rightarrow F$, $Ca \rightarrow N$ und $Ca \rightarrow C$ aufzustellen; die drei letzteren beobachteten Abstände liegen innerhalb der Variation des Abstandes $Ca \rightarrow O$. Natürlich kann $Ca \rightarrow O$ in komplexen Verbindungen auch viel größer werden, wie $Ca \rightarrow N$ in $CaNO_3$ größer wird; aber dann handelt es sich nicht mehr um eine Bindung erster Ordnung für das Kristallgebäude.

Weitere Beispiele (Angaben stets in Ångströmeinheiten):

$K \rightarrow F$ in KF	2,7
in KHF_2	2,8
in $KMgF_3$	2,8
in $KZnF_3$	2,9

$K \rightarrow O$ in KH_2PO_4 2,8
 in $KClO_3$ 2,9
 in $KNbO_3$ 2,8
 in KJO_3 3,2

$K \rightarrow N$ in KCN 3,0
 in KN_3 2,96

$Sc \rightarrow O$ in Thortveitit 2,2
 $Sc \rightarrow N$ in ScN 2,2

$Ti \rightarrow O$ in verschiedenen Verbindungen 1,9—2,2 bei verschiedener Wertigkeit
 $Ti \rightarrow N$ in TiN 2,2
 $Ti \rightarrow C$ in TiC 2,3

$Fe \rightarrow O$ in FeO 2,44
 in Fe_2O_3 2,06
 in $Cr_2(FeO_4)$ ca. 1,8
 in $Fe_2(FeO_4)$ 1,8—2,1
 in $Fe(OH)_2$ 2,28
 in $FeCO_3$ 2,48
 in Olivin ca. 2,1
 in Pseudobrookit 1,9—2,25

Variation bei verschiedener Wertigkeit
 nicht wesentlich größer als bei wertigkeitskonstanten Elementen.

$V \rightarrow O$ in VO_2 1,9
 $V \rightarrow O$ in V_2O_5 2,1
 $V \rightarrow N$ in VN 2,45
 $V \rightarrow C$ in VC 2,45

$Fe \rightarrow Cl$ in $FeCl_2$ 2,5
 $Fe \rightarrow S$ in FeS 2,45
 $Fe \rightarrow S$ in FeS_2 ca. 2,3
 $Fe \rightarrow S$ in Chalkopyrit 2,4

$Mg \rightarrow Cl$ in $MgCl_2$ 2,53
 $Mg \rightarrow S$ in MgS 2,60
 $Mg \rightarrow Si$ in Mg_2Si 2,77
 $Mg \rightarrow Br$ in $MgBr_2$ ca. 2,88
 $Mg \rightarrow Se$ in $MgSe$ 2,73

$Al \rightarrow F$ in $(NH_4)_3AlF_6$ 4,85
 in Kryolith 4,84
 $Al \rightarrow O$ in verschiedenen Verbindungen 1,84—2,0
 $Al \rightarrow N$ in AlN 4,87—4,96

Es folgt somit:

a) Für die Anziehungsabstände erster Ordnung spielt bei Zugehörigkeit zur gleichen Periode des Elementensystems die Art und Wertigkeit des elektronegativen Elementes B eine untergeordnete Rolle. In erster Annäherung kann man für die Abstandsbestimmungen die Elemente einer Gruppe Bn' wie ein einziges Element behandeln.

b) Bei gleicher Atomart ist auch die Wertigkeit (oder das, was man als Wertigkeit bezeichnen kann) der elektropositiv sich verhaltenden Elemente ohne wesentliche Bedeutung¹⁾. Aus dem Vergleich einfacher, der stoechiometrischen Verhältnisse halber nicht direkt vergleichbarer Strukturen hat man Radien für ein und dasselbe Kation bei verschiedener Wertigkeit ausgerechnet, die ziemlich stark differieren. Die weiteren Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Schwankungen oft nicht wesentlich über das hinausgehen, was auch für die Abstandsverhältnisse wertigkeitskonstanter Elemente bekannt ist. Auf alle Fälle ist es zur Zeit noch nicht möglich, Abstandsvariation und Wertigkeit in eindeutige Beziehung zu bringen, wie es ja überhaupt fraglich ist, ob im Kristallgebäude die gleichen Wertigkeitsbetrachtungen gültig sind, die für ein abgeschlossenes Molekül zutreffen. Das Nachbarschaftsbild als Ganzes ist vielmehr von Einfluß auf die Schwerpunktsanordnung.

Indessen scheint allgemein zu gelten, daß für *A*-Elemente der Komplettierungsreihen die Schwankungen in den Abstandsverhältnissen größer sind als für die ersten zwei Elemente der einzelnen Perioden. Das hängt mit der Möglichkeit der Bildung verschiedener atomarer Zustände zusammen, welche nicht notwendig verschiedene Wertigkeit besitzen müssen.

c) Abhängig sind jedoch die Abstandsverhältnisse von der Stellung eines Elementes *A*, selbst innerhalb der gleichen Periode. Deutlich ist dies für die kleinen Perioden und für die ersten zwei Elemente der großen Perioden.

Diese empirisch feststellbaren Gesetzmäßigkeiten folgen nicht etwa unmittelbar aus den gegenwärtig herrschenden Theorien über die Größe der Wirkungsbereiche der einzelnen Bausteine; sie sind davon völlig unabhängig, ja sie stehen mit deren Folgerungen teilweise im Widerspruch.

Die zuerst bekannte Beobachtungstatsache, daß die Abstände $R \rightarrow F$ und $R \rightarrow O$ oder $R \rightarrow Cl$ und $R \rightarrow S$ oder $R \rightarrow Br$ und $R \rightarrow Se$ oder $R \rightarrow J$ und $R \rightarrow Te$ einander ähnlich sind, zwang natürlich, den Ionen O^{--} , F^- , bzw. S^{--} , Cl^- , bzw. Se^{--} , Br^- , bzw. Te^{--} , J^- ähnliche »Radien« zu erteilen.

So gibt L. Pauling²⁾ an (in Å):

O^{--}	F^-	S^{--}	Cl^-	Se^{--}	Br^-	Te^{--}	J^-
1,40	1,36	1,84	1,81	1,98	1,95	2,24	2,16

Da jede, auf größeren Geltungsbereich Anspruch erhebende Angabe von Radien oder Abständen auf zwei Stellen nach dem Komma irre-

¹⁾ Eine Ausnahme macht vielleicht Thallium; doch sind zu wenig Verbindungen bekannt, um daraus zu schließen, daß tatsächlich nur die Wertigkeit die Differenzen bedingt. ²⁾ J. Am. chem. Soc. 49, 1927.

führend ist, weil Abweichungen bis zu 40% in verschiedenen Strukturen auftreten, bedeutet dies praktisch vollkommene Übereinstimmung. In der gleichen Arbeit werden jedoch die »Radien« für N^{---} und C^{---} sowie für entsprechende Elemente derart berechnet, daß sie von O^{---} und F^{---} bzw. von entsprechenden Elementen stark abweichen, z. B.

C^{---}	N^{---}	O^{---}	F^{---}
2,60	1,74	1,40	1,36

Damals waren noch wenige Carbide, Azide und ähnliche Verbindungen bekannt. Pauling sah zwar wohl, daß die bekannten Daten mit der Theorie nicht übereinstimmen. Er stellte selbst einander gegenüber (in Å):

ScN beob.	2,22	berechnet	2,52
TiC beob.	2,15	berechnet	3,28
ZrC beob.	2,37	berechnet	3,40

glaubte indessen trotz der Größe der Abweichungen, daß unter Zuhilfenahme von Deformationen eine Erklärung möglich sei.

Seitdem sind eine große Anzahl solcher Verbindungen und auch As - und Sb -Verbindungen untersucht worden; stets wurde bestätigt, daß die Abstände wenig größer oder gleich denjenigen der entsprechenden zwei- und einwertigen Anionen sind. Natürlich kann man auch heute die Abweichungen gegenüber der »Radientheorie« auf Deformation zurückführen; für praktische Zwecke ist jedoch eine derartige Theorie »konstanter oder nahezu konstanter Radien« mit Abweichungen bis 50% nicht brauchbar. Auch aus diesem Grunde scheint es zweckmäßiger, von einer Radienaufteilung völlig abzusehen und zunächst nur die wirklich empirisch feststellbaren Abstandsverhältnisse durch Faustregeln der Benutzung dienstbar zu machen. Da diese Regeln empirisch abgeleitet werden, ist natürlich mit fortschreitender Erkenntnis eine ständige Anpassung an wohl fundierte neue Ergebnisse notwendig.

2. Eine für unsere Zwecke günstige, abgekürzte Schreibweise des periodischen Systems der Elemente lautet:

	A				B				
	a	b	c	d	e	f	g		
I	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	II	<i>He</i>
II	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	III	<i>Ne</i>
III	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i> bis <i>Ge</i>		<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	IV	<i>A</i>
IV	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i> bis <i>Sn</i>		<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>J</i>	V	<i>Kr</i>
V	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i> bis <i>Pb</i>		<i>Bi</i>	<i>Po</i>	<i>Re</i>	VI	<i>X</i>
	87	<i>Ra</i>							<i>Ni</i>

Die Elemente der linken Hälfte nennen wir, wie bisher, *A*-Elemente, die der rechten Hälfte (ausgenommen die Edelgase, die uns beim Studium der Verbindungen nicht näher interessieren) *B*-Elemente. *C*, *Si*, *Ge*, *Sn*, *Pb* gehören sowohl der *A*- als der *B*-Gruppe an. Wir geben der linken Hälfte einer Horizontalreihe eine um eine Einheit niedrigere Ziffer als der rechten, dem Umstand entsprechend, daß z. B. *Na*, *Mg*, *Al* als Kationen ebenso zum Neotypus (II) tendieren wie *N*, *O*, *F* als Anionen. Man sieht, daß zu einfachen Vergleichen nur die Elemente der Kolonnen a, b, e, f, g, brauchbar sind, da sich von III an in den Kolonnen c—d durch Komplettierungsvorgänge eine große Variabilität einstellt. Wir wollen diese (c—d)-Gruppen von III an zunächst je als eine Einheit betrachten. Von e, f und g mit Einschluß von *C* als *B*-Element haben wir bereits gesehen, daß sie sich innerhalb einer Horizontalreihe abstandsähnlich verhalten. Es ist nun notwendig, über die Abstufungen der Abstände *A* → *B* von Horizontalkolonne zu Horizontalkolonne und von ihrer Abhängigkeit von der Zugehörigkeit eines Elementes *A* zu den Vertikalkolonnen a, b, c—d Auskunft zu erhalten.

Die in der Arbeit »Stereochemie der Kristallverbindungen I« gefundenen Gesetzmäßigkeiten machen es wahrscheinlich, daß in erster Annäherung aus den Abständen $A_I \rightarrow B_I$, $A_{II} \rightarrow B_{II}$, $A_{III} \rightarrow B_{III}$, $A_{IV} \rightarrow B_{IV}$, $A_V \rightarrow B_V$ alle übrigen gefunden werden können.

Wir gehen von folgenden Mittelwerten bzw. Intervallen aus (in Å auf 0, α bzw. 0,05 auf- bzw. abgerundet).

	<i>A</i>			
	a	b	c—d	
<i>d</i> — <i>g</i>	2,4	2,05	1,9 — 1,5	II
<i>d</i> — <i>g</i>	3,2 } 0,8	2,9 } 0,85	2,85 — 2,4	III
<i>d</i> — <i>g</i>	3,55 } 0,35	3,2 } 0,3	3,45 — 2,45	IV
<i>d</i> — <i>g</i>	3,9 } 0,35	3,5 } 0,3	3,6 — 2,65	V

Der Abstand $A_{In} \rightarrow B_{II}$ sollte dann angenähert erhalten werden als halbe Summe der Abstände $A_{In} \rightarrow B_I$ und $A_{IIIn} \rightarrow B_{II}$ usw. Ergänzt, soweit zur Zeit notwendig, durch hypothetische Werte der Abstände $A_I B_I$ resultiert die Tabelle 4. In vielen Fällen stimmt die Beobachtung mit der Berechnung völlig überein. Wo bereits viele Daten vorliegen, sind die Abweichungen in \pm angegeben; im allgemeinen betragen sie maximal 40%, meist bedeutend weniger. In der teils randlichen, teils mittleren Stellung der berechneten Abstandswerte innerhalb des Variationsintervalles mit *A* oder *B* = II kommt die in der früheren Arbeit angegebene Asymmetrie bei *A* oder *B* vom *Ne*-Typus zur Geltung.

Tabelle 4. Abstände $A \rightarrow B$.

	I				II				III			IV			V		
	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc bis Ge</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y bis Sn</i>	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La bis Pb</i>
<i>H</i>	1,8 +0,25	1,8															
<i>F</i>	2,4 -0,1	4,7 ± 0,2			2,4 ± 0,1	2,0 ₆ + 0,1 - 0,3	1,85 + 0,15 - 0,1	1,5 bis 1,9	2,8 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,4 bis 4,8 (- 0,1)	3,0 ± 0,2	2,65 + 0,1 - 0,15	2,0 bis 2,5 (- 0,2)	3,45 - 0,1	2,8 - 0,1	2,0 ₅ bis 2,8 (- 0,1)
<i>Cl</i>	2,5 bis -0,5	2,4			2,8 + 0,1	2,5 + 0,15	2,35	4,8 bis 2,4	3,2 + 0,3 - 0,1	2,9 ± 0,1	2,1 bis 2,8 ₆ (- 0,2)	3,35 + 0,2 - 0,1	3,05	2,2 ₅ bis 3,0	3,55 + 0,2 - 0,5	3,2	2,4 bis 3,25 (± 0,1)
<i>Br</i>	2,75 + 0,05	2,25 - 0,1			3,0	2,65 + 0,2	2,45	2,0 bis 2,5	3,35 - 0,1	3,05 - 0,1	2,25 bis 3,0	3,55 ₆ - 0,1	3,2 - 0,1	2,4 ₆ bis 3,1 ₆	3,7	3,35 - 0,1	2,5 ₅ bis 3,4 + 0,5 - 0,1
<i>Te</i>	2,85 + 0,15	2,4			3,45 + 0,1	2,8 + 0,1	2,7 - 0,1	2,05 bis 2,8	3,55	3,2	2,4 bis 3,25	3,7 - 0,5	3,35	2,3 ₅ bis 3,4	3,9	3,5	2,6 ₅ bis 3,6
<i>Sn</i>																	
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c-d	a	b	c-d	a	b	c-d

Tabelle 2. Abstände $A \rightarrow B$ (Kompletierungsreihen).

	Sc Ti V Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu Zn	Ga	Ge	Y Zr	Nb Mo	Ru Rh Pd	Ag Cd	In	Sn	La Ce Selt. Erd. Hf	Ta W	Os Ir Pt	Au Hg	Tl	Pb
F	4,9	4,8	4,75	4,8	4,9	4,7	2,3	4,8	4,8	4,9	um	4,9	2,4	2,0	um	2,3	2,2	2,2
O	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	um	bis	bis	bis	um	bis	bis	bis
N	2,3	2,3	2,2	2,2	2,0	2,0	2,4	2,2	2,4	2,5	2,2	2,4	2,7	2,3	2,0	2,7	3,0	2,8
O																		
Cl	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um
S	2,4	2,5	4,9	2,05	2,35	2,3	2,6	2,8	2,3	2,5	um	2,4	um	2,5	2,3	2,5	2,8	2,5
P	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	um	bis	um	2,5	bis	bis	bis	bis
S	2,5	2,6	2,5	2,45	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,8	um	2,6	um	2,7	2,5	2,7	3,3	3,0
Br	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um
Se	2,5	2,7	2,2	2,4	2,45	2,4	2,7	um	2,4	2,6	um	2,6	um	um	2,4	2,5	3,0	2,6
As	bis	bis	bis	bis	bis	bis	um	um	bis	bis	um	bis	um	um	bis	bis	bis	bis
Ge	2,6	2,9	2,7	2,5	um	um	um	um	2,5	2,9	um	3,45	um	um	2,7	2,7	3,5	3,4
J	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um	um
Te	2,7	2,7	2,5	2,6	2,6	2,5	um	um	2,6	2,8	um	2,6	um	um	2,6	2,6	3,4	2,9
Sb	bis	bis	bis	um	um	bis	um	um	bis	bis	um	bis	um	um	bis	bis	bis	bis
Sn	2,8	2,9	2,9	2,6	2,6	2,6	um	um	2,7	3,0	um	3,2	um	um	2,7	2,8	3,6	3,3

Über die Intervalle A (c bis d) B_x läßt sich folgendes sagen: Für ein A -Element mit bestimmter B -Gruppe sind sie im allgemeinen kleiner als das Gesamtintervall. Andererseits zeigt sich, daß bereits in den ersten zwei Perioden, wo c und d je nur durch ein Element vertreten sind, eine größere Variation auftritt als bei Aa oder Ab . So schwankt der $Si \rightarrow O$ -Abstand in SiO_2 und Silikaten mit SiO_4 -Gruppen von 1,54 bis 1,9 (häufig 1,6 bis 1,7); $Si-C$ ist 1,89.

Um die häufigsten engeren Intervalle für die verschiedenen Elemente der Komplettierungsgruppen darzustellen, ist Hilfstabelle 2 konstruiert worden. Dabei konnten, soweit bekannt, einige Elemente zu abstandsähnlichen Gruppen zusammengefaßt werden.

Beide Tabellen zusammen orientieren völlig über die Abstände $A \rightarrow B$, sofern es sich um unmittelbare Bindungsarten handelt. Natürlich haben sie nur provisorischen Charakter; sie sind stets verbesserungsfähig, leisten jedoch als Wegleitung gleiche oder bessere Dienste als eine Radientabelle. Die in den Tabellen angegebenen Abstände werden als kürzeste Abstände in Verbindungen $A_n B_m$ zu erwarten sein, sich aber auch häufig annähernd in komplexen Verbindungen einstellen, wenn durch unmittelbare Zusammenhänge $A \rightarrow B$ das Gesamtgebäude eine Verfestigung erhält. So sind im allgemeinen in kristallwasserfreien, relativ einfachen Sauerstoffsalzen die Abstände $A \rightarrow O$ durchaus ähnlich den angegebenen, auch wenn die O -Atome Teile eines komplex gebauten Anions sind. Treten mehrere A auf oder tritt Kristallwasser in die Verbindung ein, so sind naturgemäß größere Abstände zu erwarten. Wir würden dann schließen, daß bei wesentlich größeren Abständen als den in den Tabellen angegebenen dem Abstand $A \rightarrow B$ nicht eine unmittelbare, den Strukturtyp bedingende Bedeutung zukommt, indem andere Abstandsverhältnisse wichtiger geworden sind und so den Anlageplan beherrschen.

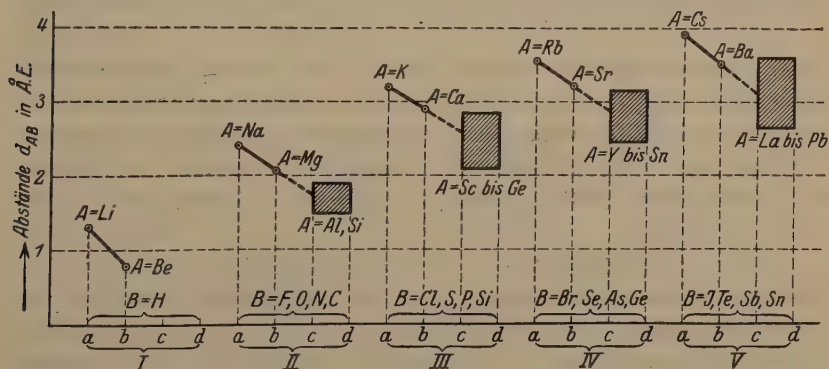


Fig. 1. Abstände $A \rightarrow B$ in Verbindungen $A_n B_m$, wo A und B demselben Edelgastyp angehören.

Die Tabelle 4 zeigt eine deutliche Pseudosymmetrie. Die Hauptänderungen erfolgen parallel der von links oben nach rechts unten verlaufenden Diagonalen; in den durch Diagonalen links unten \rightarrow rechts oben verbundenen Feldern herrschen sehr ähnliche Verhältnisse. Man erkennt dies sofort, wenn man die $Aa \rightarrow B$ -Abstände betrachtet.

	I	II	III	IV	V
I	1,8	?	?	?	?
II	2,1	2,4	2,8	3,0	3,4 ₅
III	2,5	2,8	3,2	3,3 ₅	3,5 ₅
IV	2,7	3,0	3,3 ₅	3,5 ₅	3,7
V	2,8 ₅	3,1 ₅	3,5 ₅	3,7	3,9

Eine vollkommene Gleichheit parallel diesen Diagonalen würde sich einstellen, wenn die Zuwächse von $A_I \rightarrow B_I$ zu $A_{II} \rightarrow B_{II}$ zu $A_{III} \rightarrow B_{III}$ zu $A_{IV} \rightarrow B_{IV}$ zu $A_V \rightarrow B_V$ gleich groß wären, d. h. wenn im Grenzfalle jede volle neue Elektronenschale den Abstand um relativ gleichviel vergrößern würde. Dann wäre z. B. $A_I \rightarrow B_V = A_{II} \rightarrow B_{IV} = A_{III} \rightarrow B_{III} = A_{IV} \rightarrow B_{II} = A_V \rightarrow B_I$, das heißt es käme nur auf die Summe der römischen Ziffern und die Stellung der A -Atome an. Die Abweichungen von dieser Regel sind sicherlich in sich begründet; zu einer allerersten, rohen Orientierung kann man jedoch diese Pseudosymmetrie verwenden. Zusammenfassend ergibt sich nach den bisherigen Erfahrungen, daß sich mit genügender Genauigkeit (von einer absoluten Konstanz ist ja keine Rede) die oben definierten, kürzesten unmittelbaren Abstände $A \rightarrow B$ für beliebige Verbindungen voraussagen lassen. Sie sind wesentlich abhängig von der Periodenzugehörigkeit der Elemente und der Stellung der A -Elemente innerhalb der Perioden. Graphisch sind die Verhältnisse innerhalb der Hauptdiagonalen, aus denen sich die anderen Abstände berechnen lassen, durch Fig. 4 dargestellt.

3. Zur Vervollständigung unserer gegenwärtigen Kenntnisse über die Abstandsverhältnisse der Atome in Kristallverbindungen benötigen wir noch Zusammenstellungen über die Abstandsverhältnisse der A -Elemente unter sich und der B -Elemente unter sich. Wir beginnen mit den B -Elementen. Charakteristisch für sie ist, daß sie ein bis maximal

vier Elektronen weniger aufweisen, als einem voll ausgebauten Edelgas-system entspricht. Eine Ergänzung ist auf zwei Arten möglich: a) durch vollständige Aufnahme von Elektronen, die von anderen Atomen abgegeben wurden, b) durch eine Art Inkorporation von Elektronen, die noch anderen Atomen zugehörig bleiben, die sich ihrerseits durch Elektronen der ersten Atome zu ergänzen suchen. Fall b kann man als eine Art Durchwachsung bezeichnen, kleinstmögliche Abstände der Schwerpunkte der Atome sind hiebei zu erwarten. Betrachten wir im speziellen die Abstände zweier gleicher Atome B , so wird der Abstand $B \rightarrow B$ in Verbindungen, in denen B von A Elektronen völlig aufgenommen hat, größer sein müssen als in Verbindungen, in denen sich $B-B$ gitterhaft oder bauelementartig selbst irgendwie ergänzen. Beispiele mögen dies veranschaulichen.

Der Abstand $N \rightarrow N$ beträgt in Å:

- im kristallisierten Element ca. 1,1,
- innerhalb der Gruppe N_3 in den Verbindungen NaN_3 , KN_3 ,
 RbN_3 : 1,13 bis 1,17,
- innerhalb N_2 der Verbindung N_2O : 2,32,
- innerhalb $(NO_3)_2$ der Verbindungen $CaNO_3$: ca. 2,3,
- in BN : 2,5,
- in AlN , ScN , TiN , VN , ZrN , NbN : 3,0—3,3,
- in NH_3 : 3,4,
- in Fe_4N : 3,8,
- in $Na(NO_3)$: 4,06,
- in $(NH_4)B$: 3,9—5,1 usw.

Charakteristisch sind offenbar in erster Linie die möglichen kürzesten Abstände im (nichtmetallischen) kristallisierten Element und in typischen N_2 -Gruppen, d. h. in diesem Falle die Abstände 1,1—1,2. Da, wie der Wechsel im Kristallbauplan (siehe Stereochemie I, II) zeigt, das Verhältnis der Abstände ($A \rightarrow A$) zu ($A \rightarrow B$) nicht über gewisse Grenzen hinausgehen kann, wird auch in einfachen Verbindungen AB der Abstand $B \rightarrow B$ nur innerhalb gewisser Grenzen variieren, während naturgemäß der Abstand $N \rightarrow N$ in Verbindungen mit Radikalen (NO_3), (CN_2), (NH_4) ohne unmittelbare Bedeutung ist. Ganz analoge Betrachtungen gelten für andere Abstände $B \rightarrow B$ in Kristallverbindungen, z. B. ist der Abstand

- $C \rightarrow C$ in Diamant 1,54,
- in Carbiden RC_2 um 1,4,
- in C_2H_6 1,55,
- in TiC , ZrC , VC , NbC , TaC , SiC 3,0—3,4,
- in Carbonaten 3,6—4,0 (alle Angaben in Å).

Die Abstände in den nichtmetallischen, kristallisierten Elementen liegen hierbei stets in der Nähe der unteren Grenze überhaupt beobachteter $B \rightarrow B$ -Abstände in Kristallen.

Elemente B können sich aber auch mit anderen Elementen B zu Baueinheiten im Kristallgebäude zusammenschließen, z. B. zu den Gruppen: CN , CO_3 oder NO_3 , ClO_3 , ClO_4 , JCl_2 , SO_4 , SO_3 usw. Es ist zu erwarten, daß bei derartiger Radikal- bzw. Anionbildung innere Abstände von der gleichen Größenordnung auftreten wie bei der engsten Bindung der B -Elemente unter sich. In der Tat sind z. B. folgende Zahlen (in Å) angegeben worden:

$C \rightarrow N$ in $CaCN_2$? 1,59

in KCN ? 1,15

$C \rightarrow O$ in CO_3 1,15—1,3

in CO_2 1,07

Tabelle 3. Kürzeste Abstände $B \rightarrow B$.

	<i>C N O F</i>	<i>Si P S Cl</i>	<i>Ge As Se Br</i>	<i>Sn Sb Te J</i>	
<i>C</i> <i>N</i> <i>O</i> <i>F</i>	1,0 ₆ —1,6	1,3—1,9	1,5—2,1	1,8—2,3	Abstände Zentralatom: Kation meist ähnlich Kation \rightarrow 54, oder etwas höher. Nicht unter Kation \rightarrow 36.
	<i>Si</i> <i>P</i> <i>S</i> <i>Cl</i>	1,7 ₈ —2,3 ₈	1,9 ₅ —2,1	2,1—2,6	
		<i>Ge</i> <i>As</i> <i>Se</i> <i>Br</i>	2,1—2,5	2,3—2,7	
			<i>Sn</i> <i>Sb</i> <i>Te</i> <i>J</i>	2,6—3,0	

Von einer besonderen deutlichen Abstufung kürzester Abstände innerhalb der Gruppe C , N , O , F kann noch nicht gesprochen werden; nur allgemein läßt sich festlegen, daß bei engster Bindung unter sich innerhalb dieser Gruppen Abstände von etwa 1,1 bis 1,6 Å auftreten. Es ist nun zu versuchen, ob es möglich ist für alle Kombinationen $B-B$ solche untere Grenzwerte anzugeben. Tabelle 3 läßt vermuten, daß dies in ana-

loger Weise durchführbar ist wie für die Abstände $A \rightarrow B$; zum mindesten stehen die in dieser Tabelle vorhandenen Daten mit den bekannten Beobachtungstatsachen in keinem Widerspruch. Dabei hat sich gezeigt, daß der Abstand $Cl \rightarrow O$ in ClO_3 und ClO_4 in gleichen Grenzen schwankt, also auch hier die »Wertigkeit« von sekundärer Bedeutung ist, auf alle Fälle von nicht größerer Bedeutung als der Einfluß der Gesamtänderung des Nachbarschaftsbildes in verschiedenen Kristallverbindungen bei gleicher »Wertigkeit« des Zentralatoms.

Mit Hilfe dieser Tabellen, die in großen Zügen wohl auch durch zukünftige Untersuchungen bestätigt werden, ist es nun möglich, gewisse Aussagen über die Bindungsart in Kristallen zu machen. Nehmen wir beispielsweise eine Verbindung AB_2 oder $B'B_2$. Es ist denkbar, daß ($B'B_2$) als Ganzes eine Baugruppe bildet; dann muß sich offenbar innerhalb eines $B'B_2$ der Abstand $B' \rightarrow B$ dem kleinstmöglichen nähern. Handelt es sich um Molekularverbindungen (AB_2), so muß AB_2 eine typische Insel bilden. Andererseits ist denkbar, daß B_2 für sich eine engere Verbindung eingeht, die Schreibweise $A(B_2)$ also zweckmäßig ist. In diesem Fall sollte der Abstand $B \rightarrow B$ sich einem kleinstmöglichen nähern. Sind schließlich A und B im Kristallgebäude Bauelemente, so muß der Abstand $B \rightarrow B$ wesentlich größer sein als im nichtmetallischen Element B . Beispiele mögen diese Klassifikation, die natürlich gleichfalls mit Übergängen zu rechnen hat, erläutern.

In CO_2 ist der Abstand $C \rightarrow O$ ca. $1,4 \text{ \AA}$, es handelt sich also unzweifelhaft um eine Kristallverbindung ($B'B_2$); in N_2O ist der Abstand $N \rightarrow O$ $1,16 \text{ \AA}$, es gilt somit die gleiche Schlußfolgerung. In RS_2 vom Pyrittypus ist $S \rightarrow S$ $1,9\text{--}2,4 \text{ \AA}$, liegt also innerhalb der aus Tabelle 3 ersichtlichen »Variation« von $1,75\text{--}2,35$, die Schreibweise muß lauten $R(S_2)$. Im Gegensatz dazu ist $S \rightarrow S$ für die Verbindungen TiS_2 , ZrS_2 , SnS_2 $3,4\text{--}3,7 \text{ \AA}$; hier kann von einer typischen molekularen Bindung $S\text{--}S$ ebensowenig die Rede sein wie in MoS_2 und WS_2 mit $S \rightarrow S$ $3,0$ bis $3,4 \text{ \AA}$. Für ausgesprochen molekulare Bindung $O\text{--}O$ müßte man Werte $O \rightarrow O = 1,05\text{--}1,6$ erwarten; in RO_2 von Rutiltypus ist jedoch $O \rightarrow O$ $2,4$ bis $2,9 \text{ \AA}$; die Schreibweise muß also nicht $R(O_2)$, sondern ORO lauten.

Man sieht, wie notwendig die vorliegenden Betrachtungen für eine Klassifikation der Verbindung $A_n B_m$ sind; sie werden die späteren Erörterungen wesentlich vereinfachen. Gleichzeitig geht daraus auch hervor, daß in relativ einfachen Verbindungen, in denen B selbständig auftritt und $B \rightarrow B$ ein primärer Abstoßungsabstand ist, innerhalb der durch die Typenanpassung gegebenen, ziemlich weiten Grenzen $B \rightarrow B$ gleichfalls bestimmte Werte bevorzugt. Auch diese Beobachtung sei an Beispielen erläutert.

Der kürzeste Abstand $O \rightarrow O$ in Oxyden und Hydroxyden AO , AO_2 , $A(OH)_2$ schwankt vorzugsweise zwischen 2,4 und 4,0 Å; am häufigsten liegt er zwischen 2,4 und 3,4 Å. In A_2O_3 vom Korundtypus sind Werte 2,4—2,7 Å zu finden, kleiner scheint er in den Sesquioxyden seltener Erden (ca. 4,7) zu sein.

Werte von 2,2 bis 3,2 Å sind in Carbonaten, Chloraten, Jodaten, Perchloraten, Niobaten, Titanaten, Silikaten, Zirkoniaten usw. festgestellt worden. In den Mineralien vom Spinelltypus liegt $O \rightarrow O$ zwischen 2,84 und 3,38 Å. In Monosulfiden findet man kürzeste Abstände $S \rightarrow S$ von 3,3 bis 4,6 Å. Während in MoS_2 und WS_2 $S \rightarrow S$ um 3 Å liegt, weist RS_2 vom CdJ_2 -Typus wieder Abstände 3,4—3,7 Å auf. In den Monoseleniden dominieren Abstände $Se \rightarrow Se$ von 3,5—4,7 Å; im Element ist der Abstand $Se \rightarrow Se$ 2,32 Å.

Abstände $B \rightarrow B$ sogenannter heteropolarer Verbindungen sind ähnlich den Abständen entsprechender Elemente $A \rightarrow A$, die zum gleichen Edelgastypus neigen. So liegt der kürzeste Abstand $Mg \rightarrow Mg$ in Verbindungen¹⁾ MgB , MgB_2 , Mg_2B , $Mg(OH)_2$ zwischen 2,95 und 4,5 Å und ähnliches gilt für einfache Mg -Carbonate und Mg -Silikate.

Die häufigsten Abstände $Ca \rightarrow Ca$ in relativ einfachen Verbindungen¹⁾ liegen zwischen 3,4 und 4,5 Å, die von $Sr \rightarrow Sr$ zwischen 3,6—5,0 Å.

Es gilt also hinsichtlich entsprechender Abstände $A \rightarrow A$ und $B \rightarrow B$ folgendes: Die B -Elemente können sich im allgemeinen viel mehr nähern als die A -Elemente, wobei an molekulare Bindung zu denken ist. Da, wo B -Elemente selbständig auftreten, werden die Abstandsverhältnisse denen analog gebauter A -Elemente mehr oder weniger ähnlich.

Abgesehen von einigen Elementen der Komplettierungsreihen gilt für die A -Elemente, daß sie wesentlich durch Elektronenabgabe reagieren. Unter ihnen ist somit eine molekulare Bindung mit gemeinsamen Elektronen wenig wahrscheinlich. Eine erste wichtige Folge ist, daß im elementaren Kristallgebäude Abstände auftreten, die im allgemeinen nicht kleiner sind als entsprechende Abstände $A \rightarrow A$ in sogenannten heteropolaren Kristallen. Die elementare Kristallverbindung hat metallischen Charakter und die mehr oder weniger freien, überschüssigen Elektronen (die in heteropolaren Typen abgegeben sind) verhindern oft, daß sich das Maximum der Annäherung einstellt. Während sich z. B. im Elementzustand die Schwerpunkte der K -Atome nur bis auf 4,5 Å nähern, sind in KHF_2 , KF , KN_3 , $KCNO$ kürzeste $K \rightarrow K$ Abstände von 3,4—3,8 Å bekannt. In KCl , KBr , KJ , KJO_3 , $KClO_4$, KNO_3 , KCN , $KMgF_3$, K_2SnCl_6 usw. treten $K \rightarrow K$ Abstände von 4 bis über 5 Å auf. Es ist dies durch-

1) B als Typus eines B -Elementes, nicht etwa Bor.

aus verständlich, da in den Verbindungstypen die losen Elektronen, die eine stärkere Annäherung verhindern, abgefangen sind. Es mag dieser Umstand daran schuld sein, daß von außerordentlich verschiedenen, scheinbaren Atomradien im elementaren und ionistischen Zustande dieser Elemente A die Rede ist. So wäre nach V. M. Goldschmidt $4,46 \text{ \AA}$ der doppelte Radius des neutralen K , $2,66 \text{ \AA}$ der doppelte Radius des einwertigen K^+ .

Tabelle 4. Relativ kürzeste Abstände $A \rightarrow A$.

$A \rightarrow A$	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i> <i>Ti</i>	<i>V</i> <i>Cr</i> <i>Mn</i>
In einfachen Verbindungen	2,8 bis 4,3	2,2 bis 4,0	4,8 bis ?	4,5 bis 3,4	3,25 bis 4,6	2,95 bis 4,5	2,8 bis 4,3	2,35 bis 4,0	3,4 bis 5,0	3,4 bis 4,5	2,4 bis 4,2	2,2 bis 4,4
Im Element	3,05	2,25		4,54	3,7	3,2	2,85	2,35	4,5	3,9	bis 2,95	2,6 bis 2,4

$A \rightarrow A$	<i>Fe</i> <i>Co</i> <i>Ni</i>	<i>Cu</i> <i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i> <i>Zr</i>	<i>Nb</i> <i>Mo</i>	<i>Ru</i> <i>Rh</i> <i>Pd</i>	<i>Ag</i> <i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>
In einfachen Verbindungen	2,3 bis 3,8	2,6 bis 4,4	2,3 bis 4,4	2,4 bis 5,4	3,7 bis 5,4	3,6 bis 5,0	3,2 bis 4,2	2,6 bis 3,6	2,4 bis 4,5	3,2 bis 4,9	~ 3,4	3,0 bis 4,5	4,4 bis 5,6	3,9 bis 5,2
Im Element	2,6 bis 2,4	2,65 bis 2,55	2,56	2,43	4,9	4,3	bis 3,2	2,8 bis 3,0	2,6 bis 2,8	2,85 bis 3,0	3,24 bis ?	2,8 bis 3,0	5,2	4,3

Mit Rücksicht auf die Leitfähigkeit, die »freie Elektronen« verlangt, scheint es keinen Sinn zu haben, den kürzesten Abstand $K \rightarrow K$ im Element als Atomdurchmesser zu bezeichnen; andererseits wird der rein hypothetische Wert des K -Ionendurchmessers durch keinerlei unmittelbare Tatsachen gestützt, da nach unseren bisherigen Erfahrungen sich K -Ionen nur bis auf $3,5 \text{ \AA}$ nähern können. Gleiches gilt für alle A -Elemente. Stets ordnet sich der Abstand im metallischen Element in die Reihe der Abstände ein, die das gleiche Element in relativ einfachen »heteropolaren« Verbindungen aufweist. Die Tabelle 4 verdeutlicht dies. Sie läßt noch weitere Gesetzmäßigkeiten erkennen. Die Maximalbeträge der Ab-

weichungen des elementaren Abstandes $A \rightarrow A$ vom bis jetzt bekannten kürzesten Abstand $A \rightarrow A$ weisen die Elemente Aa auf. Sie kristallisieren alle kubisch innen-zentriert. Nach den früheren Erörterungen (Stereochemie der Kristallverbindungen I) kann dieser Typus nur auftreten, wenn die Abstände erster Sphäre relativ groß sind. Das ist in vollkommener Übereinstimmung mit diesen neuen Befunden. Es würde dies bedeuten, daß ein gegenüber einem stabilen Edelgastypus überschüssiges Elektron relativ viel Platz beansprucht, weil es sehr lose gebunden ist. Relativ geringer ist die Differenz bei den Elementen Ab , immerhin absolut ziemlich groß bei Ba , das deshalb gleichfalls innen-zentriert kristallisiert. Die Verfestigung ist schon stärker bei C , Al , Si , so daß die kürzesten Abstände ziemlich gut mit den Abständen im kristallisierten Element zusammenfallen. Meist gilt dies auch für die Elemente der Komplettierungsgruppe. Indessen ist deutlich, daß nach Zusatz von vier Elektronen über die Zahl eines Edelgastypus [$(V, Cr?, Mn, Fe)$, Nb, Mo, Ta, W] die nächsten Elektronen wieder etwas lockerer sind und mehr Platz beanspruchen. Hier tritt bekanntlich unter Umständen wieder innen-zentrierte kubische Elementenstruktur auf. Der Abstand im metallischen Atom ist etwas größer als der kleinstmögliche.

Über die kürzesten Abstände verschiedener A -Atome ist noch wenig bekannt; sehr wahrscheinlich lassen sie sich mehr oder weniger additiv aus den gegebenen Daten zusammensetzen.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Tabellen geben eine Übersicht bis jetzt bekannter Daten über die atomaren Abstandsverhältnisse in Kristallen. Sie ersetzen die Radientabellen völlig und sind unabhängig von der Art der Radienaufteilung. Manches in diesen Tabellen spricht dafür, daß die heute üblichen Aufteilungen einfachere Gesetzmäßigkeiten verschleiern und vielleicht nicht in allen Zügen das Richtige treffen. Die Abstände an sich sind nicht konstant; mittlere Werte auf höchstens $\frac{1}{10}$ Å, besser noch Intervalle mit Abweichungen bis über 40% sind zur Gesamtcharakterisierung weitaus genügend. Das Nachbarschaftsbild muß von Einfluß sein. Die Tabellen 1, 2 und 3 sind natürlich nur benutzbar, wenn innerhalb der Verbindung der in Frage kommende Abstand ein unmittelbarer Bindungsabstand ist. Wenn in einer Struktur unter einem Paar von Elementen AB verschiedene Abstände $A \rightarrow B$ existieren, können einzelne derselben aus dem angegebenen Intervall herausfallen, indem dann nicht alle zu den unmittelbaren Bindungsabständen gehören. Sind die Atome der Sorte B in Form eines deformierten Polyeders pseudokoordinativ um A gruppiert, so wird oft

der Mittelwert des Abstandes $A \rightarrow B$ dem in der Tabelle vermerkten Intervall angehören. Abweichungen müssen sorgfältig festgestellt und mit dem chemischen Aufbau in Relation gesetzt werden. Die Abstände der Tabelle 4 setzen gleichfalls einfachen Bau voraus; größere Abstände sind natürlich stets möglich; sollten kleinere gefunden werden, so würde dadurch die provisorische Darstellung aller Tabellen verbessert werden.

Grundprinzip der Darstellung ist, vorerst ohne Theorien über Wertigkeiten, Atomzustand usw. die Verhältnisse zusammenzufassen. Die feinere Nuancierung, immer unter Berücksichtigung des Nachbarschaftsbildes, wird erst möglich sein, wenn genauere Lagenbestimmungen durchführbar und viel mehr Strukturen bekannt sind. Würde man die vier Tabellen zu einer einzigen zusammenfassen, so würde sehr deutlich, daß allerorts Übergänge auftreten und eine strenge Systematik nach heteropolar, homöopolar, metallisch und nichtmetallisch auf Grund von Atomabständen und Ionenabständen praktisch kaum durchführbar ist. Sofern stets eine unabhängige Nachprüfung erfolgt, lassen sich jedoch die Abstandstabellen, gleich wie die Radientabellen, zur Aufstellung von Strukturvorschlägen gut brauchen, da sie ja nichts anderes wollen, als bereits vorhandene Erkenntnisse zusammenzustellen und nutzbar zu machen. Aber niemals darf eine nach anderen Methoden durchgeführte Nachprüfung unterbleiben, da es sich ja zunächst um rein empirisch gefundene, stets verbesserungsfähige Gesetzmäßigkeiten handelt.

Zürich, Mineralogisches Institut
der Eidg. Techn. Hochschule und der Universität.

Eingegangen den 8. Oktober 1930.

Anwendung der Zylinderprojektion bei der Lösung kristallographischer Aufgaben.

Von

J. Leonhardt in Kiel.

(Mit 5 Textfiguren und 4 Tafel.)

I. Einleitung.

Mit der fortschreitenden Erweiterung des kristallographischen Arbeitsfeldes auf anorganischem und organischem Gebiet stellen sich neue Anforderungen an die kristallographischen Arbeits- und Darstellungsmethoden ein. In dieser Hinsicht haben sich z. B. bei der Untersuchung der Metallkristalle schon verschiedentlich Lücken gezeigt. Technik und Metallographie haben es sehr häufig mit allotriomorphen Kristallen zu tun, weil der im Werkstück (Gußblock, Draht, Blech usw.) durch Kristallisation oder Rekristallisation sich bildende Kristall Räume von vorgegebener Form und Größe ausfüllen muß. Für makroskopische und mikroskopische Beobachtungen an solchen Kristallindividuen sind, ähnlich wie etwa in der Chalkographie, Spaltrisse, Zwillingsnähte, Spuren von Translationsflächen, Wachstumsakzessorien und dergleichen von erhöhter Bedeutung, namentlich wenn es sich um Orientierungsfragen handelt. Zur präzisieren Fassung derartiger Zusammenhänge zieht man häufig die in der Kristallographie gebräuchlichen Projektionsmethoden heran. Es gibt nun Fälle, in denen diese Methoden versagen oder nur in Verbindung mit umständlichen Hilfskonstruktionen verwendbar sind. Als Beispiel dieser Art seien die morphologischen Verhältnisse auf der Oberfläche eines Einkristalldrahtes erwähnt. Wenn nicht besondere Bedingungen bei der Kristallisation geherrscht haben, liegt gewöhnlich der Kristall im Draht unkristallographisch, d. h. die Achse des Drahtzylinders stellt nicht eine rationale Gitterrichtung dar. Das bedeutet, daß auch der Zylindermantel, selbst wenn er durch Wachstums- oder Lösungseinflüsse kantig geworden ist, nicht einer Zone im kristallographischen Sinne entspricht. Aber auch dann, wenn die Drahtachse in eine kristallographische Richtung fällt, ist die Darstellung eines solchen zylindrischen Gebildes nach einer der üblichen Methoden wegen der besonderen geometrischen Eigenschaften des Objekts unnatürlich und zumeist unvollständig,

auch wenn man etwa das Wulffsche Netz nicht nur zur stereographischen, sondern auch zur zyklographischen Projektion heranzieht.

In solchen Fällen ist es zweckmäßig, statt der bisherigen kristallographischen Projektionsarten die winkeltreue Zylinderprojektion anzuwenden, die dem Geographen seit langem als Mercatorprojektion geläufig ist. Beim Ausbau dieser Methode für kristallographische Zwecke hat es sich allerdings als notwendig erwiesen, zu dem in der Geographie üblichen Bezugssystem (geographische Länge und Breite) ein zweites Koordinatensystem einzuführen (vgl. hierzu Abschnitt III). Zur Erläuterung des Verfahrens diene ein konkreter Fall.

II. Erläuterung und Anwendung der Methode bei der Bestimmung der Lage der Ätزرillen auf einem stabförmigen Wolframkristall.

Ich wähle aus verschiedenen Gründen dasjenige Beispiel, an dem ich mir seinerzeit¹⁾ das Verfahren zurechtgelegt habe. Wolfram zeigt beim Lösungsvorgang (auf chemischem Wege oder durch Substanzverlust beim Brennen in der Glühlampe) Ätزرillen. Die Erscheinung ist meines Wissens zuerst von Gross und Blassmann²⁾ beschrieben worden; weitere diesbezügliche Beobachtungen sind von B. Schmidt³⁾ gemeldet.

Fig. 4 zeigt einen durch Aufwachsen eines Pintschfadens in WCl_6 -Atmosphäre gebildeten Wolfram-Einkristallstab von einigen Millimetern Durchmesser, an den auf einem stehengebliebenen Hals eine Kugel angeschliffen worden ist. Das Präparat ist in Ätznatronschmelze, der etwas Natronsalpeter zugesetzt war, angelöst worden. Die kristallographische Orientierung des Lösungskörpers ist an dem eingetragenen Würfelflächen-symbol zu erkennen. Offensichtlich gehen die Ätزرillen den Spuren der {110}-Flächen parallel. Sieht man von Einzelheiten in der Beschaffenheit und insbesondere auch vom Bildungsmechanismus der Rillen ab, so kann man den Lösungskörper mit einem Hauyschen Dekreszenzmodell aus {110}-Platten vergleichen. Idealisiert und etwas schematisiert hat der aus einer Kugel in einem fortgeschritteneren Stadium erhaltene Lösungskörper das Aussehen der Fig. 2. Er ist oktaedrisch, in der Regel mit gewölbten Flächen. In jedem fundamentalen Dreieck (100) — (111) — (110) ist an irgendeinem Punkt der Oberfläche das zwischen Würfel- und Oktaederpol, nicht das zwischen Oktaeder- und Rhombendodekaederpol liegende Stück der Nebensymmetrieebene für das Rillen-

1) Im Anschluß an Arbeiten, die ich für die Studienges. f. elektr. Beleuchtung (Osram), von der auch der *EK*-Stab der Fig. 4 stammt, ausgeführt habe.

2) Gross und Blassmann, Drahtförmige Kristalle von Wolfram. N. J. Min. Beil.-Bd. 42, 728—753. 1919. 3) B. Schmidt, Ätz- und Lösungserscheinungen am Wolfram. Diss. Greifswald 1924.

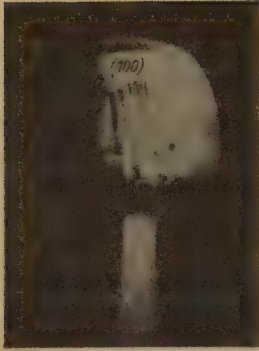


Fig. 1. Wolframeinkristall, kugelförmig geschliffen und in Ätznatronschmelze geätzt. Vergr. zirka 8fach lin.

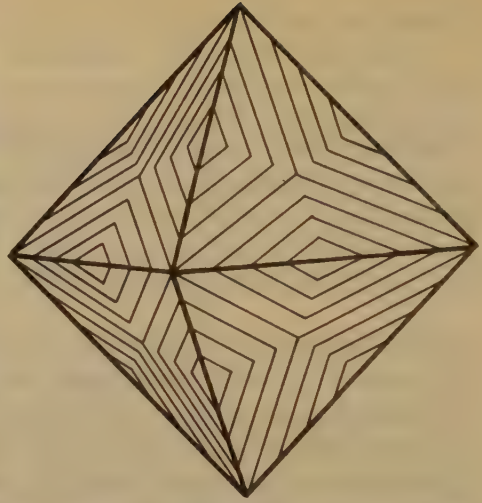


Fig. 2. Lage der Ätzzillen auf einem Lösungskörper von Wolfram.

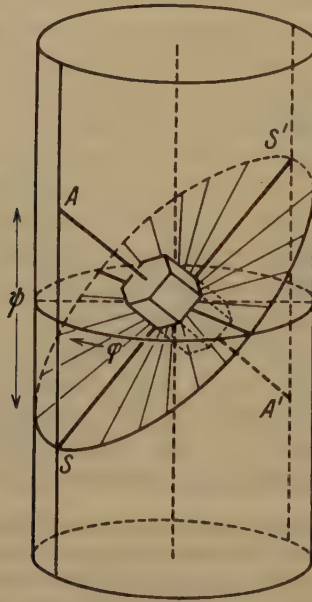


Fig. 3. Prinzip der Kristall-Punktprojektion auf den Zylinder.

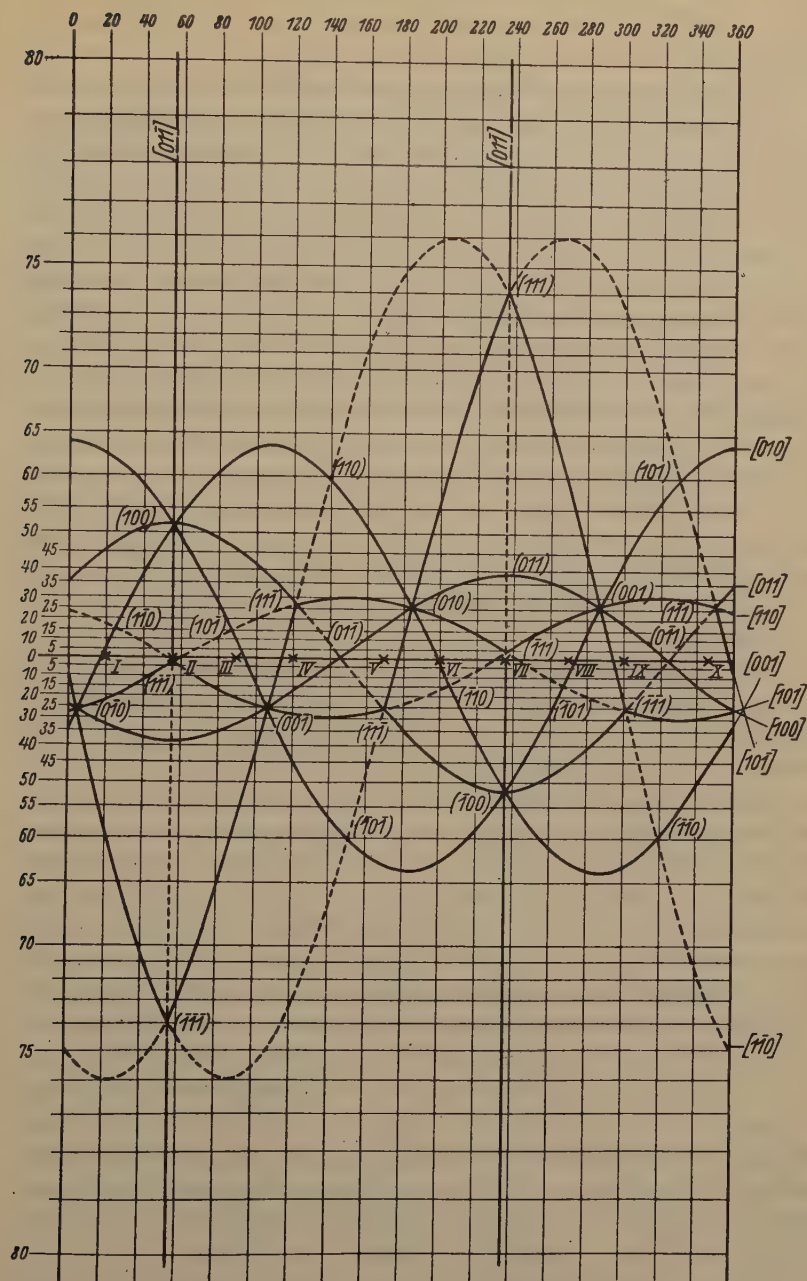


Fig. 4. Zylinderprojektion eines stabförmigen Wolframkristalls (Stabachse = Zylinderachse). Die Kreuze I—X auf dem Äquator bezeichnen die Einstichpunkte der Lote auf 40 Flächen in der Zone der Stabachse.

system maßgebend. Diese Auswahl ist wichtig für die folgenden Betrachtungen.

Die kristallographische Orientierung des Einkristalls im Stab sei bestimmt, entweder durch goniometrische Vermessung des Lösungskörpers (vgl. Fig. 1) oder röntgenographisch nach dem vom Verfasser¹⁾ angegebenen Verfahren. Die Stabachse liege in der Nebensymmetrieebene, $38\frac{3}{4}^\circ$ vom nächsten $\{100\}$ -Pol und 16° vom benachbarten $\{111\}$ -Pol entfernt. Der ursprünglich zylindrische Stab habe durch Anätzen eine Anzahl »Prismenflächen« erhalten. Gefragt wird nach der Lage der Rillensysteme auf diesen Flächen.

Wir denken uns den Kristall in das Innere eines Kreiszylinders gesetzt und stellen eine Punktprojektion her, indem wir die Lote auf den einzelnen Kristallflächen bis zum Einstich auf dem Zylindermantel verlängern. Fig. 3 erläutert die Projektionsart. Eine Ebene, die die Flächenlote einer kristallographischen Zone enthält, schneidet den Zylinder im allgemeinen in einer Ellipse, die an zwei gegenüberliegenden Punkten über den Äquator hinweggeht und dadurch in eine obere und untere Hälfte zerfällt. Die Einstiche A bzw. A' einer Zonenachse liegen mit dem tiefsten Punkt S bzw. höchsten Punkt S' der Zonenkurve auf einem Meridian.

Wir rollen den Zylindermantel ab und legen ihn in die Zeichenebene. Dann hat die fertige Projektion des Wolframkristalls in der erwähnten Orientierung das Aussehen der Fig. 4. Das System der Längen- und Breitengrade — wir wollen sie mit φ bzw. ψ bezeichnen — ist mit eingetragen. Die Meridiane (φ) sind von 0 bis 360° durchlaufend von links nach rechts, die Breitengrade (ψ) vom Äquator aus nach oben und unten abgezählt. Nord- und Südpol liegen im Unendlichen. Die Pole der einzelnen Kristallflächen sind durch ihre Indizesymbole gekennzeichnet. Durch das Abwickeln des Zylinders sind die kristallographischen Zonen zu Sinuskurven geworden, die in den Grenzfällen (Äquator und Meridiane) zu Geraden entarten. Am rechten Rande der Projektion stehen die Zonensymbole. Ein sphärisches Dreieck ist also in der Zylinderprojektion durch Sinuskurven (bzw. Geraden) begrenzt.

Wir nehmen an, der Stab habe 10 »Prismenflächen«, deren Lote auf dem Äquator an den Stellen I bis X ($\varphi = 20, 56, 90, 120, 168, 200, 236, 270, 300$ und 348°) einstechen sollen. Für jede dieser Stellen suchen wir das zwischen Würfel und Oktaeder liegende Stück der zugehörigen $[110]$ -Kurve. Die Tangente an diese Kurve in dem betreffenden φ -Wert gibt die Richtung der Rillen auf der Fläche an.

¹⁾ J. Leonhardt, Die morphologischen und strukturellen Verhältnisse der Meteor-eisen usw. Fortschr. Min. **12**, 52—55. 1927. — N. J. Min. Beil.-Bd. **58**, 153—212. 1928.

In Fig. 5 sind die 40 Flächen des Stabes (Zylinder abgewickelt wie in Fig. 4) mit ihren Rillensystemen gezeichnet. Wie aus Symmetriegründen nicht anders zu erwarten, liegen in den Flächenpaaren I—VI, II—VII, III—VIII, IV—IX, V—X die Rillen symmetrisch. Die Flächen IV und V (IX und X) realisieren den interessanten Fall, daß auf zwei benachbarten Flächen die Rillen parallel verlaufen (auf der Kante zwischen beiden Flächen steht eine zweizählige Achse senkrecht). Auf II und VII verlaufen die Rillen parallel zur Stabachse. Um diesen Fall mit zeigen zu können, ist die im Beispiel angenommene Orientierung, die nicht die allgemeinste Lage darstellt, herausgegriffen worden. Bei entsprechend gewählter Kristallage können auch horizontale Rillen auftreten.

Bezüglich der Natur dieser Ätzzrillen, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, sei angeführt, daß die von B. Schmidt¹⁾ ausgesprochene Vermutung, es handele sich um die Spuren von Translationsebenen, nicht zutrifft.

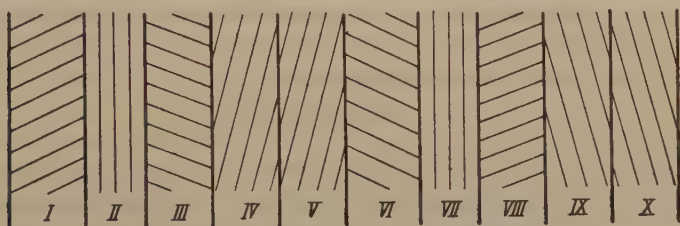


Fig. 5. Die Lage der Ätzzrillen auf den Flächen I—X, abgeleitet aus der Projektion Fig. 4.

III. Das Projektionsnetz.

Um die zeitraubenden Konstruktionen in jedem Einzelfall zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Anwendung der Zylinderprojektion durch ein fertiges Projektionsnetz zu erleichtern. Ich habe ein solches Netz konstruiert, es ist in Tafel 2 (Fig. 6) verkleinert reproduziert. Die Erwägung, das Netz soweit als möglich den praktischen Bedürfnissen anzupassen, war bestimmend für die Konstruktion in der vorliegenden Art. Wichtig ist z. B., daß man die Zonen (Sinuskurven) rasch und bequem einzeichnen und auf ihnen Winkelwerte abgreifen kann. Das Netz enthält deshalb zwei sphärische Koordinatensysteme, deren Hauptachsen senkrecht aufeinanderstehen.

1. System: φ , ψ .

a) Die Meridiane $\varphi = \text{konst.}$ sind parallele Geraden mit gleichen Abständen. Gibt man dem Äquator die Länge von 180 mm, entsprechend $r = \frac{90}{\pi}$ mm (r Zylinderradius), so ist 1 mm = 2° . Das Netz ist auf $4\frac{1}{2}$ Umfang des Projektionszylinders erweitert (s. unten).

¹⁾ B. Schmidt, l. c.

β) Die Breitenkreise $\psi = \text{konst.}$ sind parallele Geraden, deren Abstand vom Äquator gegeben ist durch $r \cdot \operatorname{tg} \psi$.

2. System: μ, β .

Um Lage und Entstehung dieses Systems zu beschreiben, denken wir uns noch ein rechtwinkliges Koordinatensystem (x, y, z) mit der z -Achse in die Achse des Projektionszylinders gelegt. Der Zylinder selbst ist dann gegeben durch $x = r \cdot \sin \varphi$, $y = r \cdot \cos \varphi$, z beliebig.

α) Die Kurven $\mu = \text{konst.}$ stellen (wie φ im 1. System) ein Meridiansystem dar. Läßt man die einzelnen Ebenen die Äquatorebene des Projektionszylinders in der y -Achse schneiden, so ist $z = r \cdot \sin \varphi \cdot \operatorname{tg} \mu$, wo μ der Kippungswinkel gegen die Äquatorebene. Für $\mu = 90^\circ$ wird die Sinuskurve zur Geraden.

β) Die Kurven $\beta = \text{konst.}$ sind (wie ψ im 1. System) Breitenkreise. Sie entstehen als Schnitte gerader Kreiskegel vom halben Öffnungswinkel β mit dem Projektionszylinder. Legt man die Kegelachse in die y -Achse, so liefert der Schnitt des Kegels $x^2 + z^2 - y^2 \operatorname{tg}^2 \beta = 0$ mit dem Zylinder $x = r \cdot \sin \varphi$, $y = r \cdot \cos \varphi$, die Gleichung

$$z = \pm r \sqrt{\operatorname{tg}^2 \beta \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi}.$$

Die Kurven $\beta = \text{konst.}$ sind nichts anderes als die aus der Röntgenographie bekannten Debye-Scherrer-Kreise, die übrigens auch von S. Rösch¹⁾ reflektographisch dargestellt worden sind; die Projektionsart ist dort allerdings eine ganz andere als in unserem Falle. Für $\beta = 90^\circ$ gehen die Kurven in Geraden über.

In beiden Bezugssystemen sind die Goldschmidtschen Winkel φ und ϱ (ϱ Poldistanz!) ohne weiteres zu verwenden.

Mit Rücksicht auf die geometrische Eigenart der Projektion mußte davon abgesehen werden, die Winkelabstände einheitlich für alle Systeme, so wie das z. B. beim Wulffschen Netz von 2 zu 2° geschehen ist, einzuzichnen. Da beim Gebrauch des Netzes die Bezugssysteme hauptsächlich nacheinander benutzt werden, nicht wechselweise, so liegt darin keine besondere Schwierigkeit. Die Meridiane (φ) sind von 20 zu 20° angegeben; da man Grade in Millimeter ablesen kann, ist das Interpolieren leicht. Die Breitenkreise (ψ) sind vom Äquator aus bis $\psi = 60^\circ$ von 5 zu 5° gezeichnet, darüber hinaus von 1 zu 1° . Die Einzelgrade sind aber nur punktiert angedeutet, um Verwechslungen mit den Fünferwerten zu vermeiden. Auch die Sinuskurven (Zonenkurven) (μ) sind von 5 zu 5° gezeichnet. Nach dem oberen und unteren Rande des Netzes hin, wo die Abstände sehr groß werden, ist das Interpolieren erleichtert durch die Einzelgrade in den Breitenkreisen (ψ), die ja die Scheitel der

1) S. Rösch, Z. Krist. 65, 41. 1927.

Sinuskurven bei $\varphi = 90, 270$ und 450° berühren müssen. Schließlich sind die Kurven (β) (d. h. Teile dieser Kurven) von 10 zu 10° eingetragen. Die ungeraden Zehnerwerte unterteilen auf dem Äquator zugleich das 20° -Netz der Meridiane (φ).

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist vermieden worden, Bezifferungen in das Netzzinnere zu schreiben. Die Gradteilungen stehen am Rande in den beiden um 180° gedrehten Lagen jeweils links und oben. Die Ziffern an der linken Seite gelten für die Breitengrade (ψ) und gestatten zugleich, die Sinuskurven (μ) abzulesen, wenn man mit dem Auge herübergeht zu ihren Scheiteln, in denen sie von den Breitengraden tangiert werden. Die Einteilung am oberen Netzeinde gilt den Meridianen (φ) und erlaubt außerdem, auf dem Äquator die Debye-Scherrer-Kurven (β) abzulesen. Letztere können übrigens auch auf der Breitenkreisteilung am linken Rande abgezählt werden.

Im Netz schneiden die Sinuskurven (Zonenkurven) den Äquator an der gleichen Stelle; in der Kristallprojektion (vgl. Fig. 4) ist dies natürlich nicht der Fall. Das bedingt bei der Benutzung des Netzes ein Hin- und Herschieben der Projektion auf dem Äquator. Damit für alle Lagen die Möglichkeit gegeben ist, ganze Zonenkurven zusammenhängend zu zeichnen, ohne daß sie erst aus mehreren Stücken zusammengesetzt werden müssen, ist das Netz auf $4\frac{1}{2}$ Äquatorlängen erweitert (bis $\varphi = 540^\circ$). Benutzt man die Möglichkeit, obere und untere Hälfte durch Drehen des Netzes um 180° zu vertauschen, so kann jede Zonenkurve in einem Zuge gezeichnet werden. Es schien nicht zweckmäßig, zum eingezeichneten Zonenkurvensystem auch noch die symmetrischen Lagen (Vertauschung von oben und unten) hinzuzufügen; die drei Felder, die nur das φ -, ψ -System enthalten, bleiben dadurch frei für ein bequemerer Eintragen der Goniometermeßwerte usw., womit häufig die Arbeit beginnt. Soweit man bei Benutzung des Systems μ , β , etwa beim Abzählen von Winkelwerten auf den Kurven (β), in die leeren Felder kommen würde, z. B. über $\varphi = 180^\circ$ hinaus, kann man von der Grenze ab zum Abzählen die umgekehrte Richtung benutzen und die Eintragung symmetrisch dazu im leeren Feld vornehmen.

Über die Handhabung des Netzes, die in der Hauptsache schon durch die vorstehenden Ausführungen erläutert ist, braucht nicht viel hinzugefügt zu werden. Soll z. B. durch zwei oder mehr Punkte die Zone gelegt werden, so ist die Projektion auf dem Netz längs des Äquators zu verschieben, bis die betreffenden Punkte auf die gleiche Sinuskurve zu liegen kommen. Oder wird z. B. nach dem Zonenpol einer Zone gefragt, so ist zu bedenken, daß der Pol vom Scheitel der Sinuskurve auf dem Meridian um 90° entfernt liegt.

IV. Anwendungsbereich.

Ein Nachteil der winkeltreuen Zylinderprojektion besteht darin, daß Nord- und Südpol ins Unendliche rücken, so daß die Gebiete der höchsten ψ -Werte nicht zur Abbildung gelangen (das Netz reicht bis $\psi = 83^\circ$). Doch ist dieser Nachteil nicht so schwerwiegend, wenn man bedenkt, daß für die Aufgaben, bei denen die Projektion hauptsächlich zur Anwendung kommt, die Abbildung jener Bezirke in der Regel nur von untergeordneter Bedeutung ist oder gar nicht benötigt wird. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Auswertung des Lauephotogramms durch Übertragen in die gnomonische Projektion, wobei der Primärfleck ins Unendliche rückt. Obwohl sogar die inneren Flecken des Photogramms; die im gnomonischen Bild weit von der Mitte ab und oft unsicher liegen, sehr wichtig sind, gibt man doch der Methode wegen anderer großer Vorteile in den meisten Fällen den Vorzug vor anderen Verfahren.

Wie bereits eingangs angedeutet und aus dem behandelten Beispiel ersichtlich, kommt die Zylinderprojektion bevorzugt dann zur Anwendung, wenn es sich um morphologische und kristallographische Verhältnisse hauptsächlich in einer Zone handelt, wobei der Begriff der »Zone« so weit gefaßt werden soll, daß die Zonenachse auch eine irrationale Richtung darstellen kann. In vielen Fällen, und zwar nicht nur auf dem Gebiet der Metallkristalle, sondern auch im Bereich engerer mineralogischer und kristallographischer Tätigkeit, weist die natürliche Beschaffenheit des Untersuchungsobjekts von selbst auf die Verwendung der Zylinderprojektion hin. In einer Richtung gestreckte Kristalle oder Kristallaggregate sind nichts Seltenes (z. B. Faseraggregate). Bei in Gang befindlichen Untersuchungen ist das Projektionsverfahren schon verschiedentlich mit Erfolg verwendet worden.

V. Zusammenfassung.

Die winkeltreue Zylinderprojektion (Mercatorprojektion in der Geographie) wird so ausgebaut, daß sie für kristallographische Zwecke verwendbar ist. Ein Projektionsnetz wird konstruiert und erläutert. Die Kristallflächen werden durch die Einstichpunkte ihrer Lote markiert, die Zonen erscheinen als Sinuskurven (im Grenzfall als Geraden).

Die Zylinderprojektion wird bei der Bestimmung der Lage der Ätzrillen auf einem stabförmigen Wolframkristall verwandt.

Der Anwendungsbereich der Methode in der Kristallographie wird charakterisiert.

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum
der Universität Kiel, im September 1930.

Eingegangen, den 25. Sept. 1930.

Über die Untersuchung von mikroskopischen Kristallen mit Röntgenstrahlen.

II. Mitteilung¹⁾.

Die Ausbildung der Mikrokonvergenzmethode.

Von

O. Kratky.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

(Mit 10 Textfiguren.)

Es wird über die Ausbildung einer durch Anwendung eines Konvergenzstrahlenbündels charakterisierten Methode berichtet, die bei erträglichen Belichtungszeiten gestattet, Röntgendiagramme von mikroskopisch kleinen Objekten zu erhalten.

Zuerst werden allgemeine Vorbemerkungen gemacht über Maßnahmen, einerseits die absolute Intensität der Interferenzenergie, andererseits ihr Verhältnis zur unerwünschten diffusen Strahlung zu erhöhen.

Im 1. Hauptteil wird die verwendete Kamera beschrieben. Wesentlich ist die richtige Dimensionierung der Blende. Es werden Methoden zur Herstellung der überaus engen Blendenöffnung angegeben.

Im 2. Hauptteil wird die Auswertung besprochen. Nur im Falle einer genauen Justierung des Kristalls ist die Berechnung der Identitätsperiode einer eingestellten Gitterrichtung nach der Polanyischen Gleichung leicht durchführbar. Das Ergebnis der Auswertung bei den wiedergegebenen Aufnahmen stimmt mit den auf gewöhnlichem Wege ermittelten Werten befriedigend überein. Es werden weiter zwei neue Methoden kurz beschrieben, mit deren Hilfe eine eindeutige Goniometrierung vorgenommen werden kann und die auch bei ungenauer Justierung zu einer sicheren Bestimmung der Translationsperioden führen.

Optische Vorbemerkungen.

Bei angestellten Versuchen, Röntgendiagramme von mikroskopisch kleinen Kristallen zu erhalten, kamen für die Lösung der optischen Aufgabe wesentlich folgende zwei Gesichtspunkte in Betracht:

1. Die abgebeugte Interferenzenergie ist um so geringer, je kleiner die Masse des Objektes ist. Bei relativ zur Halbwertsdicke kleinen Dimensionen besteht genäherte Proportionalität zwischen beiden Größen. Trotzdem die verwendeten Objekte ein um 5 bis 6 Größenordnungen

1) I. Mitteilung: O. Kratky, Z. Krist. **73**, 567. 1930.

kleineres Gewicht hatten, als die für gewöhnlich untersuchten, gelang es, durch die nachstehend angeführten Maßnahmen die Belichtungszeit so weit herabzudrücken, daß sie selbst unter ungünstigen Verhältnissen nur noch um etwa eine Größenordnung über der bei makroskopischen Aufnahmen erforderlichen liegt.

a) Der Abstand Objekt—Film wird auf einige wenige Millimeter herabgesetzt. Bei so kleinen Entfernungen nimmt die Intensität der Interferenzen nur ungefähr mit der dritten Wurzel aus dem Volumen ab, denn die Gesamtenergie ist proportional dem Volumen, der Querschnitt des Interferenzstrahles ist gleich einem Querschnitt des Kristalls, daher genähert gleich der $\frac{2}{3}$ Potenz des Volumens; für die Intensität, d. i. Energie pro Flächeneinheit, folgt demnach das Obige.

Beim Übergang zu größeren Filmentfernungen findet als Folge der Mosaikstruktur und der Konvergenz des Primärstrahles ein Auseinanderfließen der Interferenzstrahlen und damit eine Abnahme der Intensität statt. Bei großen Kristallen macht die Verbreiterung nur einen Bruchteil der Fläche der Interferenz aus, bei mikroskopisch kleinen Kristallen dagegen ein Vielfaches. Z. B. würde eine Mosaikstruktur mit Verwerfungen bis zu 5' bewirken, daß bei einem Filmabstand von 60 mm und einer Kristallgröße von 0,04 mm linear die Verbreiterung 0,024 mm² beträgt, also die Intensität gegenüber der bei extrem kleinem Abstand auf den Bruchteil $\frac{1}{25}$ gesunken ist.

Die obigen Überlegungen erfahren durch folgenden Umstand eine Modifikation: Bei Makroaufnahmen erhöht die Sekundärstrahlung des Films die Intensität des Interferenzfleckes. Bei Mikroaufnahmen gelangt die gleiche Strahlung hauptsächlich in die Umgebung der Interferenz, bewirkt also in erster Linie deren Vergrößerung.

b) Die Blende wird auf wenige Millimeter verkürzt.

c) Es wird ein Primärstrahlbündel angewendet, welches in einer Ebene große Konvergenz besitzt.

Wegen der geringen Blendenlänge sitzt der Kristall unmittelbar am Fenster der Röntgenröhre. Dadurch steht eine große Konvergenz des Primärlichtes zur Verfügung, bei technischen Röhren etwa 5—7°, bei Hochleistungsröhren, z. B. der Ott-Röhre, über 30°.

Die angewendete Konvergenz bei den gewöhnlichen makroskopischen Lochblenden liegt meist in der Nähe von 4°. Die obige Maßnahme bewirkt also eine Abkürzung der Belichtungszeit auf $\frac{1}{5}$ bzw. $\frac{1}{30}$.

2. Ebenso wie der absolute Betrag der abgebeugten Energie nimmt auch der Quotient aus dieser und der Primärenergie mit dem Objektvolumen ab: Darum ist auch die unerwünschte diffuse Strahlung (Sekundär-

strahlung, welche von der Blende ausgeht) bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung bei den kleinen Objekten relativ zur Intensität der Interferenzen ungleich intensiver als bei den großen Objekten.

Um das Verhältnis beider Intensitäten so günstig als möglich zu gestalten und so zu verhindern, daß die Interferenzen im kontinuierlich angestreuten Untergrund verschwinden, können folgende Maßnahmen angewendet werden:

a) die dem Objekt zugekehrte Blendenöffnung wird nur so weit gemacht, als unbedingt notwendig, d. h. den Dimensionen des Kristalls angepaßt.

Jede andere Dimensionierung der Blendenöffnung wäre ungünstiger als die obige: Eine Vergrößerung erhöht — bei festgehaltener Kristallgröße — die Energie der Sekundärstrahlung, während die Interferenzenergie unverändert bleibt; eine Verkleinerung der Blendenöffnung setzt die Intensität der Sekundär- und Interferenzstrahlung ungefähr in gleicher Weise herab, ändert also das Verhältnis beider Strahlungsarten nicht wesentlich, wohl aber erhöht sich die Belichtungszeit.

b) Durch zweckmäßigen Bau der Blende wird von der Sekundärstrahlung so viel als möglich abgefangen.

c) Auf gute Abschirmung der nicht in die Blende eintretenden Strahlen, Schutz des Films vor diesen, wird besonderes Gewicht gelegt.

d) Der Übergang zu noch kleineren Kristallen wird die Verwendung von morochromatischer (reflektierter) Strahlung notwendig machen. Die Sekundärstrahlung rührt in erster Linie von der harten Bremsstrahlung her, welche mithin wegfielen. Ebenso verschwinden dann die Interferenzeffekte der Bremsstrahlung. Aus Gründen der Belichtungszeit soll das Strahlenbündel ebenfalls eine Konvergenz möglichst von 30° haben, was erreichbar sein wird, indem man — bei Verwendung einer geeigneten Röntgenröhre — mit dem Kalzit (Monochromator) ganz nahe an den Fokus herangeht.

I. Die Mikrokamera.

Die obigen Überlegungen haben zur Konstruktion einer Kamera geführt, mit welcher man bei erträglichen Belichtungszeiten Röntgendiagramme von mikroskopisch kleinen Kristallen herstellen kann. Die Methode ist gekennzeichnet durch ruhig stehenden Kristall und Film, Verwendung eines konvergenten Strahlenbündels und Einhaltung der übrigen angegebenen Maßnahmen (Blendendimensionen und Filmabstand). Sie sei fernerhin als »Mikro-Konvergenzmethode« bezeichnet.

Es folgt eine ausführliche Beschreibung der Kamera.

1. Die Dimensionierung der Blende.

Auf den Kristall fällt ein Strahlenbündel, welches in einer Ebene große Konvergenz (30°), in der darauf senkrechten Ebene kleine Konvergenz (etwa 1°) besitzt. Dies wird erreicht, wenn man für den Blendenhohlraum eine Form wählt, wie sie die Figur 4 a bis 4 c zeigt. Dargestellt

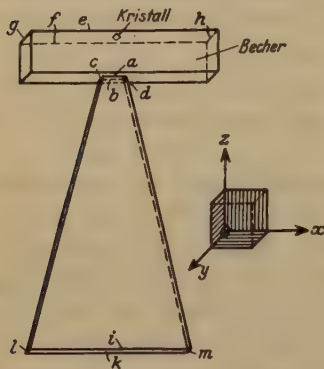


Fig. 4 a.

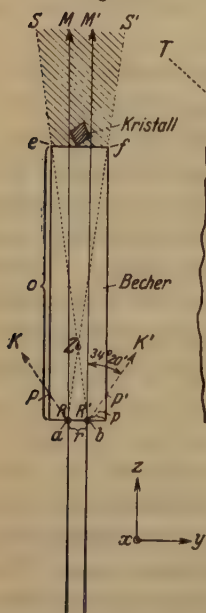
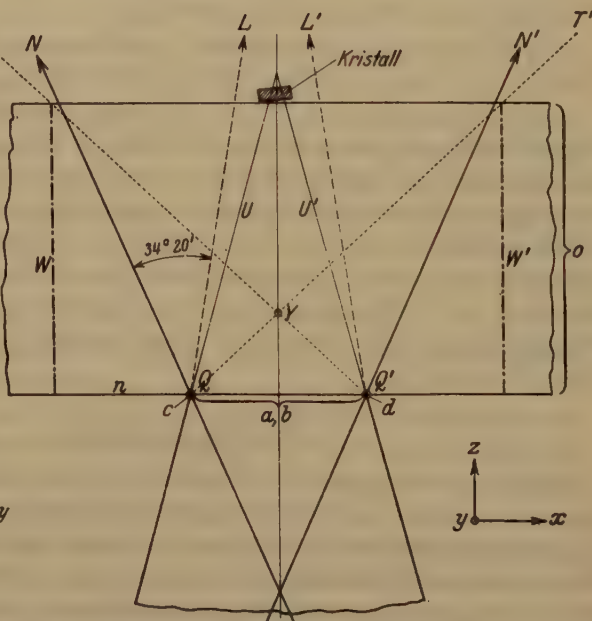
Fig. 4 b¹⁾.

Fig. 4 c.

Fig. 4. Blendnegativ und Strahlengang.

1) Bem. bei der Korrektur: K' sollte richtiger durch R und K durch R' gehen. P und P' rücken dadurch etwas höher.

ist das »Blendennegativ«, der Körper, den man durch Ausgießen des Blendenhohlraumes erhalten würde.

Um zu verhindern, daß Strahlen, welche am Metall der Blende gestreut werden, auf den Film gelangen, muß das dem Kristall zugekehrte Ende der Blende erweitert werden. Zum Verständnis der gewählten Dimensionierung untersuchen wir zunächst, wie die Verhältnisse im Schnitt parallel der yz -Ebene liegen (Fig. 4 b).

Die vollgezeichneten Pfeile M und M' entsprechen den beiden das Primärlicht begrenzenden Strahlen, die ungehindert durch die Erweiterung, den »Becher«, treten können. Aus allen Primärstrahlen, welche auf die parallel der x -Achse verlaufenden Kanten a und b auftreffen, wird durch das Blendenmaterial Interferenzlicht abgelenkt. Für Gold als Blendenmaterial und Kupferantikathode haben jene abgelenkten Strahlen, welche mit der x -Achse den kleinsten Winkel einschließen, die Richtung der gestrichelt gezeichneten Pfeile K und K' . (Der Winkel von $34^\circ 20'$ ist der doppelte Glanzwinkel der Ebene (001) von Gold.) Sie werden vom Becher abgefangen; das Gleiche gilt für alle anderen Interferenzen, die sämtlich unter größeren Winkeln abgelenkt werden, daher auf die Wand des Bechers unterhalb der Punkte P und P' auftreffen.

Außer durch Abbeugung wird dem Primärlicht Energie entzogen, indem die vom Primärlicht getroffenen Teile der Blende nach allen Richtungen Sekundärlicht aussenden. Es leuchtet ein, daß der ganze zwischen den beiden punktierten Linien S und S' befindliche Raum von Sekundärlicht erfüllt ist, das eine unerwünschte diffuse Schwärzung des Films hervorruft. Auch von solchen Stellen, die nicht vom Primärlicht, sondern von Interferenzen getroffen werden, z. B. von P und P' , geht Sekundärlicht aus, doch ist dieses mehrere Größenordnungen schwächer und kann bei dieser Betrachtung unberücksichtigt bleiben. Der von Sekundärstrahlen erfüllte Winkel SZS' läßt sich verkleinern, indem der Becher schmaler und vor allem höher gemacht wird, doch müssen die (parallel zur x -Achse verlaufenden) Kanten e und f , wie aus dem eben Auseinandergesetzten folgt, stets in dem Winkel KRM bzw. $K'R'M'$ bleiben. Nach der weiter unten folgenden Überlegung ist es nicht zweckmäßig, die Strecke o beträchtlich zu vergrößern, ferner ist der Strecke p aus Gründen der Herstellungsschwierigkeiten und der Strecke r durch die Größe der zu verwendenden Kristalle — sie ist etwa gleich groß wie diese — vorläufig eine untere Grenze gesetzt, so daß die gezeichneten Dimensionen zustande kamen.

Fig. 4 c gibt einen Schnitt parallel der xx -Ebene, Fig. 4 a eine Gesamtansicht. Die eingezeichneten Linien haben eine analoge Bedeutung wie in Fig. 4 b. Man sieht, daß die Primärstrahlung das große Winkelintervall NN'

erfüllt. Die von den Kanten c und d abgebeugten Strahlen L und L' werden durch den Becher nicht abgefangen, ebenso kann viel Sekundärlicht, fast in einem Bereich von 180° austreten. Eine Begrenzung des Bechers in der durch die strichpunktierten Linien W und W' gezeichneten Weise (eine noch engere ist im Hinblick auf das Primärstrahlenbündel nicht möglich) würde eine Begrenzung des Sekundärlichtes auf den Winkel TYT' bewirken, doch wurde wegen der Herstellungsschwierigkeit vorläufig davon abgesehen. Beim Festhalten des gewählten Konvergenzbereiches ist es nicht möglich, das am Gold gestreute Licht vollkommen abzublenden, ohne dabei einen wesentlichen Teil der Kristallinterferenzen mit abzufangen. Durch die gewählte Form wird das vom Golde durch Interferenz abgebeugte Licht und die Sekundärstrahlung auf einen schmalen parallel zur x -Achse verlaufenden Streifen des Films beschränkt, der dann allerdings für den Zweck des Versuches verloren ist, indem die beiden Strahlungen die vom Kristall herrührenden Interferenzeffekte um ein Vielfaches übertreffen. Man kann sich das Zustandekommen dieser unbrauchbaren Zone leicht klar machen, indem man sich in Fig. 4a das Rechteck $abcd$ leuchtend denkt. Die durch das Rechteck $efgh$ austretenden Strahlen erfüllen den Raum eines flachen Doppelkeils dessen Schnitt mit einer zur xy -Ebene parallelen Fläche — mit dem Film — einen diesen durchquerenden Streifen ergibt, wie er auf den zur Abbildung gebrachten Röntgendiagramme Fig. 5 bis 9 zu sehen ist.

Für die Wahl der Länge o waren folgende Umstände maßgebend: Läßt man in Fig. 4c die Punkte Q und Q' längs der Geraden U und U' gegen den Kristall wandern, so daß die Strecken a , b kleiner werden und sich n nach oben verschiebt, so findet dadurch bei gleichbleibender Intensität der Strahlungsquelle keine Änderung der auf den Kristall treffenden Energie — also der Belichtungsdauer — statt, wohl aber vermindert sich die gesamte in die Kamera eintretende Primärenergie und damit die unerwünschte Strahlung. Es ist demnach zweckmäßig, die Strecke o möglichst klein zu wählen. Im Gegensatz dazu sind wir bei Betrachtung des Schnittes Fig. 4b im Hinblick auf die Sekundärstrahlenabbildung dazu gelangt, derselben Strecke eine möglichst große Dimension zu geben. Die gezeichneten Maße sollen einem zwischen den beiden Extremen liegenden Optimum entsprechen.

In der gewählten Anordnung wurde der Kristall an die Spitze des Konvergenzbündels verlegt und nicht etwa tiefer hinein, weil dadurch an Intensität der Bestrahlung nichts gewonnen, jedoch das Verhältnis von o zu a ungünstiger würde.

Die angegebene Dimensionierung macht im engen Anschluß an die Maße einer praktisch erprobten Blende die wesentlichen Gesichtspunkte

verständlich. Es sei erwähnt, daß bereits die Herstellung einer Blende gelungen ist, wo die Strecke p (Fig. 4 b) besonders klein ist und wo die Begrenzung des Bechers durch W und W' (Fig. 4 c) erfolgt. Ferner wurde eine Blende hergestellt, in welcher alle Dimensionen auf $\frac{1}{3}$ verkleinert sind. Sie eignet sich zur Aufnahme von Kristallen mit wenigen μ linear.

2. Die Herstellung der Blende.

Die Herstellung der beschriebenen Blende aus einem Stück hat zwei Nachteile:

1. ist die Herstellung enger Löcher schwierig,
2. kann sich die Blende leicht verstopfen.

Das Justieren des Kristalls in die richtige Lage relativ zur Blende kann zweckmäßig nur so geschehen, daß man entsprechend dem Weg

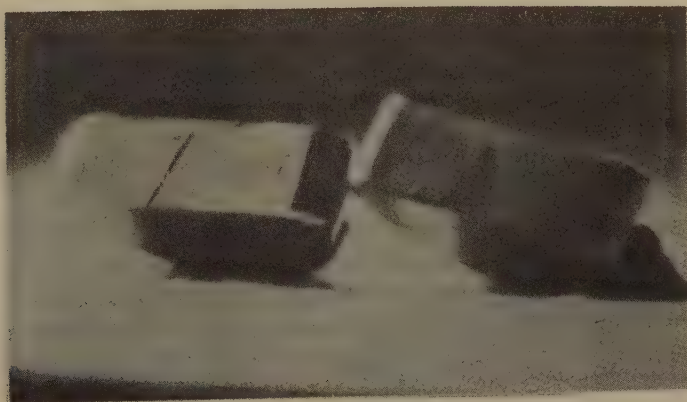


Fig. 2. Zerlegte Mikroblende.

des Röntgenstrahles optisches Licht durch die Blende fallen läßt und unter dem Mikroskop den Kristall in diesen Lichtstrahl einstellt. Eine geringe Verunreinigung verhindert natürlich den Durchtritt des optischen Lichtes. Eine Reinigung des engen Loches ist sehr schwierig und kann leicht zu einer Beschädigung der Blende führen.

Die beiden genannten Übelstände können vermieden werden, indem man das die Öffnung umgebende Material — schwere Metalle — aus zwei, allgemein aus mehreren Stücken zusammensetzt, so daß die Blende zerlegbar ist. Fig. 2 zeigt dies im Bild. Die dargestellte Blende besteht aus zwei Halbzylindern, die durch Zerschneiden eines flachen Zylinders parallel der Achse in zwei Teile erhalten wurden. Auf der Schnittfläche

der beiden Stücke sind Vertiefungen eingebracht, welche, wenn man die beiden Teile mit der **Schnittfläche** aneinander legt, den herzustellenden Hohlraum ergeben.

Die dargestellte Blende zeigt geringe, unwesentliche Abweichungen von Fig. 1.

Das Einbringen der Vertiefungen kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B.:

1. durch Pressung.

Man benutzt Halbzylinder aus nicht zu hartem, geschmeidigem Material, z. B. legiertes Gold, legt auf die Schnittfläche harte Bleche entsprechender Form und Dicke und preßt sie hydraulisch ein.

2. durch Schleifen.

Man stellt die Halbzylinder aus hartem Material, z. B. Wolfram, her und schleift die Vertiefungen ein.

3. durch Elektrolyse.

Man erzeugt die gewünschten Reliefs durch Elektrolyse, indem man Teile der Fläche mit Fett abdeckt und nun ins Bad bringt (es sind mehrere Arbeitsgänge erforderlich¹⁾).

Die besten Erfolge ließen sich mit 1 erzielen. Die Blende in Fig. 2 wurde auf diese Weise hergestellt.

Eine andere Methode, welche die größte Präzision ermöglichen dürfte, bestünde darin, daß man die Blende in mehrere durch ebene Flächen begrenzte und keine einspringenden Winkel enthaltenden Stücken zerlegt. Die einzelnen Teile sind aus Wolfram durch Schleifen mit größter Präzision herzustellen und dann ohne Kitt oder Lot durch dauernden Druck zusammen zu halten. Entsprechende Arbeiten sind eingeleitet.

3. Bau und Bedienung der Kamera.

Die Konstruktion der Kamera ist aus den Fig. 3 und 4 ersichtlich.

Die beiden zu einem flachen Zylinder zusammengesetzten Blendenbestandteile *A* werden in den mit einer zylindrischen Bohrung versehenen Goldkörper, die »Blendenfassung« *B* von unten eingesetzt (die zylindrische Bohrung befindet sich an der Unterseite und ist in Fig. 3 nicht zu sehen) und zwar so, daß der Becher nach oben, also in die kreisförmige Öffnung *C* zu liegen kommt. Die beiden Blendenteile können mit Hilfe von Stahlschrauben, welche seitlich in *B* angebracht sind, in die richtige gegenseitige Lage gebracht werden.

¹⁾ Weitere Methoden wären Gießen und die Umkehrung von 3, Abätzen von Teilen der Fläche.

Zur Justierung des Kristalls wird über dem Blendenende auf der Seite des Bechers, also auf den durch *C* sichtbaren Teil der Blende ein sehr dünnes Kollodiumhäutchen (einige μ dick) mit etwas Glycerin angeklebt. Man bringt die Blende samt Fassung jetzt unter das Mikroskop, läßt optisches Licht durch die Bohrung fallen und sieht so das Rechteck *a, b, c, d*

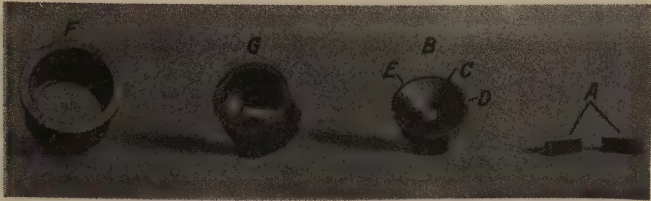


Fig. 3. Mikrokamera in ihre Bestandteile zerlegt.

A = Blendenteile. *B* = Blendenfassung. *C* = Öffnung in dieser. *D* = Führungsnut. *E* = Rand zum Auflegen des Films. *F* = Goldhülse zur Aufnahme der Bestandteile. *G* = Bleikörper zum Schutz des Films vor diffusen von rückwärts kommenden Strahlen.

(Fig. 4) hell erleuchtet. Nun wird aus freier Hand oder mittels des Mikromanipulators¹⁾ der zu untersuchende Kristall auf das Kollodiumhäutchen gebracht. Dieses wird dann so verschoben, daß der Kristall über den leuchtenden Spalt zu liegen kommt und die Richtung der zu bestimmenden Translation, d. h. die betreffende Kristallkante senkrecht zur Längsrichtung des Spaltes verläuft. Einstellungen von nadelförmigen Kristallen nach der Nadelachse, sowie einigermaßen blättchenförmig ausgebildeten Kristallen nach einer in der Blättchenebene liegenden Richtung sind auf diese Weise leicht durchführbar. Ein Ankleben des Kristalls am Film ist im allgemeinen nicht notwendig.



Fig. 4. Zusammengesetzte Kamera und Film.
Natürliche GröÙe.

Die Blendenfassung wird nun von oben in die Goldhülse *F* geschoben, wobei die Nut *D* längs einer an der Innenwand der Hülse angebrachten Nase gleitet. Der gestanzte Film (Fig. 4) wird nun, mit den seitlichen Kerben längs derselben Führung wie *D* gleitend, auf den Rand *E* der Blendenfassung gelegt.

¹⁾ Tibor Peterfi, Methodik der wissenschaftlichen Biologie (I. Kapitel: Die Technik der Zelloperationen). J. Springer, Berlin. 1928.

Auf diese Weise kommt die schlitzförmige Ausstanzung des Films — die dem Durchtritt des Primärstrahlbündels dient — in die richtige Lage relativ zur Blende.

Hierauf wird der Bleikörper G (ein Zylinder mit eingebauter durchbrochener Querwand) ebenfalls in die Hülse geschoben und mit Hilfe eines Stiftes seitlich fixiert. Er drückt einerseits den Film nieder und hält ihn so in definierter Lage fest, andererseits verhindert er, daß die im Raum befindliche diffuse Röntgenstrahlung von rückwärts her, also entgegen der Richtung des Primärstrahles kommend, den Film schwärzt. Die rechteckige Öffnung dient für den Durchtritt des Primärstrahles. Nun wird die Kamera von vorn und rückwärts mit schwarzem Papier verklebt und in eine strahlensichere Bleifassung eingesetzt. Bei Verwendung einer Ott-Röhre mit Strichfokus ist es zweckmäßig, die ganze Anordnung in den Tubus der Röhre einzusetzen, so daß sich die Blende knapp vor dem Fenster befindet. Die äußere Form der Kamera (Fig. 4) macht dies möglich. Der zur Verfügung stehende Konvergenzbereich der austretenden Strahlen ist größer als 30° , so daß auch bei ruhigstehender Kamera der Öffnungswinkel der Blende voll ausgenutzt wird.

Bei Verwendung einer technischen Röhre steht ein Konvergenzwinkel von allerhöchstens 40° zur Verfügung und es ist daher notwendig, die Kamera zu schwenken. Auf die, schwieriger als bei feststehender Anordnung durchführbare wirksame Abblendung der aus dem Röhrenfenster kommenden Röntgenstrahlen muß große Sorgfalt verwendet werden.

II. Die Röntgendiagramme.

1. Bestimmung der Translationsperiode.

Ist der Kristall so justiert, daß eine wichtige kristallographische Richtung genau parallel zur y -Achse (Fig. 4) liegt, so bedingt die große Konvergenz des Röntgenlichtes in der xz -Ebene die Entstehung von Schichtlinienkegeln, deren Öffnungswinkel durch die Polanyische Gleichung

$$J \cdot \cos \alpha = n \lambda$$

bestimmt ist. J ist die Translationsperiode, α der halbe Öffnungswinkel des Schichtlinienkegels, λ die Wellenlänge des Röntgenlichtes und n die Ordnung der Reflexion. Bei gleichem Achsensystem wie in Fig. 4 ergibt sich aus den Koordinaten x', y' eines Interferenzpunktes P und dem Abstand a vom Kristall zur Filmmitte für den Winkel α

$$\cos \alpha = \frac{y'}{\sqrt{a^2 + x'^2 + y'^2}}$$

Durch Einsetzen in die Polanyische Gleichung kann man $\frac{J}{n}$ ermitteln.

Jeder einzelne Punkt ergibt demnach bis auf einen ganzzahligen Faktor die zu bestimmende Periode. Mehrere Punkte auf verschiedenen Schichtlinien führen dementsprechend dann zum Wert der Periode selbst, wenn das größte Maß der beiden Schichtliniennummern 4 ist. Wohl ausgebildete, d. h. mit Punkten dicht belegte Schichtlinien, wie man sie von der makroskopischen Drehkristallaufnahme her gewöhnt ist, sind zur sicheren Auswertung der Diagramme nicht erforderlich. Es genügt z. B. ein Punkt der ersten Schichtlinie oder je ein Punkt der zweiten und dritten (oder dritten und vierten) Schichtlinie. Die Punktarmut der Aufnahmen liegt daran, daß die Mannigfaltigkeit der Einfallsrichtungen nur 30° beträgt und daher nur ein Teil der Ebenen in Reflexionsstellung gelangt.

Schwieriger ist die Aufgabe, wenn der Kristall nicht genau orientiert ist, was bei den Mikrokristallen häufig vorkommt. Läßt man diesen Umstand unberücksichtigt, so ist das Ergebnis der Auswertung mit einem Fehler behaftet.

Man kann auf rechnerischem Wege (Anwendung der Gleichung von Polanyi-Weissenberg) diesen Fehler zum größten Teil korrigieren. Zu einer exakten Bestimmung der Translationsperiode kann man jedoch nur im Zusammenhang mit der Goniometrierung des Kristalls gelangen, wie S. 274 ff. beschrieben.

In Fig. 5 bis 9 sind einige vergrößerte Diagramme mikroskopischer Kristalle von 0,04 mm bis 0,03 mm Maximaldimension wiedergegeben. Die Interferenzflecken stellen, wie ersichtlich, Doppelpunkte dar, da der Röntgenstrahl den doppelt begossenen Film schräg durchsetzt und deshalb die Interferenzflecken nicht genau übereinander liegen. Bei bekannter Filmdicke kann aus den gegenseitigen Entfernungen derart zusammengehöriger Punkte der Abstand des Films vom Präparat in elementarer Weise errechnet werden. Es wurde so einerseits durch Mittelung für die vom Präparat entferntere Schicht dieser Wert bei allen Aufnahmen zu 2,56 mm bestimmt, andererseits hat man in dem Auftreten der Doppelpunkte eine Handhabe, mit Sicherheit reelle Interferenzen von Filmfehlern zu unter-

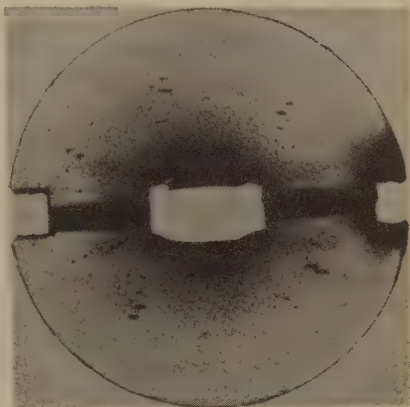


Fig. 5. $KClO_3$ -Kristall.
0,042 mm lang, 0,006 mm dick.
Eingestellte Richtung: a -Achse. Vergr. 4 : 5,32.

scheiden, da die Verbindung der beiden Punkte eines Paares durch den Mittelpunkt der Aufnahme geht und die aus dem gegenseitigen Abstand berechnete Entfernung Film—Kristall vom Mittelwert nur innerhalb der Fehlergrenzen abweicht. Fig. 6 stellt eine schematische Wiedergabe der Röntgenaufnahme Fig. 5 dar.

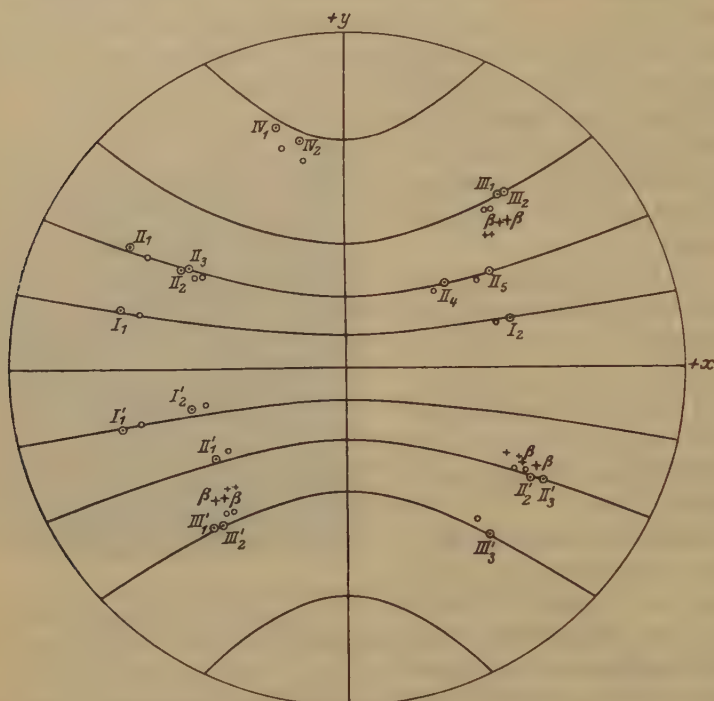


Fig. 6. Schema der Mikroaufnahme Fig. 5.

Die Hyperbeln entsprechen der vom Kristall entfernteren Filmschicht und sind berechnet für $J = 7,50 \text{ \AA}$. Zur gleichen Schicht gehören die größeren Kreise, zur anderen Schicht die kleineren Kreise. Die Kreuze sind β -Punkte. Zugehörigkeit zu den beiden Filmschichten analog.

Unter Vernachlässigung eventueller Fehljustierungen führen sämtliche Diagramme zu befriedigender Übereinstimmung mit den aus makroskopischen Aufnahmen gefundenen Perioden. Größere Fehler treten nur bei Punkten der 1. Schichtlinie auf.

Nebenstehende Tabelle zeigt für das Diagramm Fig. 7 das Ergebnis einer Auswertung. In der letzten Spalte sind die Abweichungen von dem aus makroskopischen Aufnahmen ermittelten Wert in Prozenten angegeben.

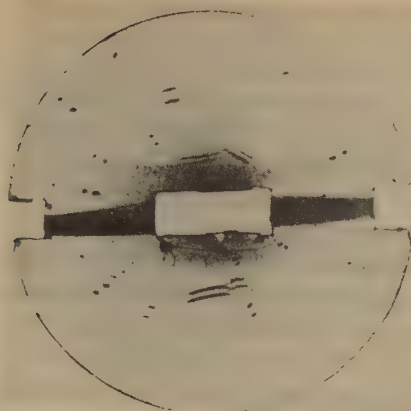


Fig. 7.

 Fig. 7. $KClO_3$ -Kristall. 0,025 mm lang, 0,042 mm dick.

 Eingestellte Richtung: c -Achse. Vergr. 4:5,37.


Fig. 8.

 Fig. 8. $KClO_3$ -Kristall. 0,025 mm lang, 0,042 mm dick.

 Eingestellte Richtung: Diagonale der ac -Ebene. Vergr. 4:5,32.

Auswertung der Aufnahme Fig. 7.

Bezeichnung des Punktes	x'	y'	$90 - \alpha$	$\frac{J}{n}$	J	$J - 7,50$ Ä. E.	Abweichung von 7,50 Ä. E. in ‰
(I ₁)	49,3	5,4	42° 10'	7,30	7,30	- 0,20	- 2,7)
(I ₂)	44,0	4,0	41 34	7,70	7,70	+ 0,20	+ 2,6)
(I' ₁)	49,2	5,2	42 25	7,48	7,48	- 0,32	- 4,5)
(I' ₂)	43,2	3,5	40 28	8,65	8,65	+ 4,42	+ 13,0)
II ₁	48,4	40,5	24° 30'	3,70	7,40	- 0,40	- 4,48
II ₂	44,0	8,5	23 30	3,86	7,72	+ 0,22	+ 2,85
II ₃	43,4	8,6	24 42	3,76	7,52	+ 0,02	+ 0,26
II ₄	8,5	7,3	24 25	3,73	7,46	- 0,04	- 0,53
II ₅	42,3	8,3	24 20	3,74	7,48	- 0,02	- 0,26
II' ₁	44,4	7,9	24 42	3,76	7,52	+ 0,02	+ 0,26
II' ₂	45,7	9,5	24 33	3,74	7,42	- 0,08	- 4,08
II' ₃	46,8	9,8	24 25	3,72	7,46	- 0,04	- 0,54
III ₁	43,0	44,9	38 25	2,48	7,44	- 0,06	- 0,80
III ₂	43,6	45,0	37 55	2,565	7,52	+ 0,02	+ 0,26
III' ₁	44,4	43,8	37 50	2,54	7,53	+ 0,03	+ 0,39
III' ₂	40,6	43,6	38 40	2,48	7,44	- 0,06	- 0,80
III' ₃	42,3	44,3	37 55	2,505	7,52	+ 0,02	+ 0,26
IV ₁	5,9	20,7	54 46	4,9	7,60	+ 0,40	+ 4,32
IV ₂	3,8	49,6	54 9	4,9	7,60	+ 0,40	+ 4,32

Während die Übereinstimmung bei den Punkten der zweiten, dritten und vierten Schichtlinie befriedigend ist, treten bei der ersten Schichtlinie erhebliche Streuungen auf. Dies hat seinen Grund wohl teils in einer starken Auswirkung gewisser Justierungsfehler auf die niederen Schichtlinien, teils liegt es an verschiedenen noch vorhandenen Mängeln der Kamera: Die Art der Befestigung der Blenden in der Fassung z. B. gestattet nicht, den Becher exakt in die Mitte von C einzustellen, so daß das Röntgenbild am Film nicht ganz konzentrisch liegt. Da zudem die Zone um den Äquator von Sekundärlicht geschwärzt ist, kann die Lage des Äquators und des Mittelpunktes der Aufnahme nicht sehr genau angegeben werden. Die notwendigen Verbesserungen werden durch-



Fig. 9. Gipskristall. 0,020 mm lang, 0,013 mm dick.
Eingestellte Richtung: a -Achse. Vergr. 4 : 5,32.

2. Die Indizierung.

Auf die erhaltenen Diagramme läßt sich die bei Schwenkaufnahmen übliche Auswertungsmethode unmittelbar anwenden. Sie ist mit den bekannten Unsicherheiten behaftet. Dem Verfasser gelang es nun, zwei Auswertungsverfahren zu finden, welche mit Sicherheit zu einer Festlegung des einfallenden Strahles führen. Da die Richtung des abgebeugten Strahles bekannt ist und der Kristall feststeht, kennt man die Lage der Netzebene relativ zum Kristall sowie ihren Netzebenenabstand, womit eine einwandfreie Goniometrierung möglich geworden ist.

Die beiden Verfahren werden ausführlich an anderer Stelle besprochen, hier erfolgt nur eine kurze Beschreibung.

a) Die Kombination zweier Aufnahmen.

Es wird eine nach unten konisch erweiterte Blende verwendet, derart, daß die Strecke l (Fig. 4a) größer ist als die Strecke c . (Die konische Erweiterung kann auch durch eine Stufe ersetzt werden, wie das bei der in Fig. 2 abgebildeten Blende der Fall ist.)

In Fig. 40 ist nun diese Eintrittsfläche der Röntgenstrahlen i, k, l, m von Fig. 4a allein herausgezeichnet. Sie wird auf solche Weise mit Goldblech abgedeckt, daß nur in der Mitte ein schmaler Spalt bleibt, wie Fig. 40a zeigt. Dann wird eine Aufnahme hergestellt. Ein zweites Mal wird bei unverändertem Kristall die Fläche in der Art von Fig. 40b abgedeckt und am gleichen unverrückten photographischen Film eine zweite Aufnahme hergestellt. Die Punkte der beiden Aufnahmen sind gegeneinander im allgemeinen verschoben, jedoch nicht sehr viel, so daß sich die Zusammengehörigkeit der Punkte eines Paares leicht erkennen läßt. Die Richtung und Größe der Verschiebung erlaubt eine Berechnung der Einfallsrichtung des Röntgenstrahles.

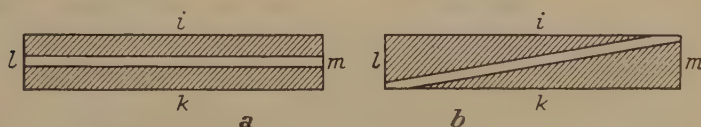


Fig. 40. Lage der Eintrittsspalte bei den kombinierten Aufnahmen.

b) Die Bremsstrahlmethode.

Aus der Verbindungslinie des K_α - und K_β -Punktes ergibt sich der einfallende Strahl. Bei Arbeiten mit genügend hoher Spannung ist die Verbindungslinie durch einen vom Bremsstrahlspektrum herrührenden Interferenzeffekt deutlich markiert.

Die beiden Methoden sind wegen ihrer experimentellen Einfachheit für die Mikrountersuchung von großer Wichtigkeit. Sie wurden zunächst an Makrokristallen erprobt. Die Anwendung auf Mikrokristalle ist im Gange. (Schon die Aufnahmen Fig. 5 bis 9 zeigen eine Reihe von K_β -Punkten. In die schematische Zeichnung Fig. 6 wurden einige eingezeichnet.)

Nun ist auch bei schlechter Justierung eine sichere Bestimmung der Identitätsperiode möglich. Es wird zu jedem Interferenzpunkt die reflektierende Netzebene bzw. ihr reziproker Vektor konstruiert; einige solcher Vektoren genügen, um im reziproken Gitter den Netzebenenabstand der normal oder nahezu normal zur y -Achse verlaufenden Ebene zu bestimmen. Daraus ergibt sich unmittelbar die gesuchte Translationsperiode.

3. Vollständige Strukturbestimmung.

Die Raumgruppenbestimmung erfordert die Kenntnis der Translationsgruppe sowie eine vollständige Ebenenstatistik. Es müssen dazu alle Elementarkörperkanten der Reihe nach eingestellt und alle Ebenen in Reflexionsstellung gebracht werden. Bei der angewendeten Justierungsmethode kann keine der beiden Forderungen mit Sicherheit erfüllt werden.

Es ergibt sich die Aufgabe, eine Kamera zu bauen, in der eine beliebige Einstellung des Kristalls möglich ist. Die Indizierung ist mit Hilfe einer der beiden oben beschriebenen Methoden durchzuführen.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. R. O. Herzog für die Unterstützung dieser Arbeit und sein großes Interesse, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herr Professor Dr. T. Peterfi erteilte mir liebenswürdigerweise Anleitung beim Gebrauch des Mikromanipulators.

Herrn Dr. A. Eckling verdanke ich wichtige experimentelle Hilfe.

Die Deutsche Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung hat in dankenswerter Weise die vorliegende Arbeit durch Bewilligung von Geldmitteln gefördert.

Eingegangen den 14. August 1930.

Ebenenteilung in Wirkungsbereiche.

Von

F. Laves in Göttingen.

Mit 10 Textfiguren.

Einleitung, historischer Überblick und Problemstellung.

In mehreren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten hat sich F. Haag (1—3) mit der Frage der lückenlosen Zerlegung der unendlichen Ebene in endliche gleiche oder spiegelbildlich gleiche Polygone beschäftigt, wobei als Spezialbedingung vorausgesetzt wurde, daß jedes Polygon von der Gesamtheit der umgebenden Polygone in gleicher oder spiegelbildlich gleicher Weise umgeben sei. In der letzten der zu dieser Richtung gehörigen Haagschen Arbeiten (3) wird untersucht, was für derartige Zerlegungen in den einzelnen von Sohncke (4), v. Fedorow (5), Pólya (6) und Niggli (7) aufgestellten 17 Flächensymmetriegruppen auftreten können, wobei die Polygone dieser Zerlegungen noch weiterhin den speziellen Bedingungen genügen sollen, welche die Haagschen »Gebiete« [Def. siehe (1), S. 361] bzw. die Nigglichschen »Wirkungsbereiche« [Def. siehe (8), S. 404] definieren. [Die Begriffe »Gebiet« und »Wirkungsbereich« werden zwar auf verschiedene Art definiert, sind jedoch als identisch zu bezeichnen. Beide sind Spezialfälle des von Schoenflies (9), S. 359 u. 372, definierten einfachen Fundamentalbereiches. Da der Nigglichschen Definition und Bezeichnung der physikalisch tiefere Sinn zukommt, soll im folgenden nur noch von »Wirkungsbereichen« gesprochen werden.]

Haag hat nun in der Arbeit (3) jedes der 17 Flächensysteme [in der Nigglichschen (7) Bezeichnungsweise] untersucht, welche Zerlegungen in Wirkungsbereiche jedem einzelnen dieser Systeme zukommen. Es wurde jedoch in der genannten Untersuchung nicht die Frage nach Vollständigkeit der Zerlegungen in Wirkungsbereiche gestellt, indem nicht näher untersucht wurde, ob außer den angegebenen Zerlegungen in Wirkungsbereiche noch andere aufgefunden werden könnten.

Diese für kristallstrukturelle Untersuchungen nicht unwichtige Frage soll in dieser Arbeit näher behandelt werden, nicht in dem Sinne, daß eine vollständige Aufzählung sämtlicher Möglichkeiten erfolgen soll (trotz-

dem sie vom Verf. ausgeführt wurde), sondern daß am Beispiel eines Flächensystems, C_{2v}^{II} , gezeigt werden soll, daß außer den von Haag für dieses System angegebenen Zerlegungen in Wirkungsbereiche noch weitere Zerlegungen existieren, die der Symmetrie C_{2v}^{II} genügen. Haag gibt an, daß die Wirkungsbereiche (Gebiete) Sechsecke seien. (Es mag zur leichteren Orientierung darauf hingewiesen sein, daß bei der Figurenbeschriftung offenbar ein Setzfehler unterlaufen ist. Die auf S. 480 rechts stehende Figur sollte Fig. 4 sein, während die linke Figur die Fig. 2 ist.) Die nähere Untersuchung zeigt jedoch, daß man auch noch Zerlegungen in Wirkungsbereiche finden kann, die Fünfecke, Vierecke oder Dreiecke sind. Dies soll im folgenden auf gewissermaßen »experimentell geometrische« Art gezeigt werden. Es soll jedoch darauf verzichtet werden, einen speziellen Beweis zu liefern, daß die im nächsten Abschnitt gefundenen Anordnungen wirklich die einzig in C_{2v}^{II} möglichen seien. Der Beweis wird gewissermaßen geliefert durch die Auffindung der verschiedenen Zerlegungen. Es muß zugegeben werden, daß ein derartiges Beweisen etwas Unbefriedigendes hat. Wäre es doch denkbar, daß bei genügend langem Suchen ein regelmäßiges Punktsystem (C_{2v}^{II}) bei irgendeinem Achsenverhältnis gefunden werden könnte, welches, wenn man die Wirkungsbereiche um die Punkte konstruieren würde, zu einer Ebenenteilung in lauter Siebenecke führen würde. Es erscheint daher zweckmäßig, einmal zu untersuchen, was für Zerlegungen in Wirkungsbereiche überhaupt vorkommen können. In einer nächsten Arbeit wird gezeigt werden, wie man unabhängig von Strukturtheorie und Gruppentheorie auf Grund rein topologischer und elementar algebraischer Methoden Bedingungen aufstellen kann, aus denen ohne Schwierigkeit die topologisch verschiedenen Arten von Zerlegungen in Wirkungsbereiche abgeleitet werden können. Es läßt sich dann auf sehr einfache Weise zeigen, daß eine Zerlegung in lauter Siebenecke undenkbar ist.

Ableitung der verschiedenen in C_{2v}^{II} möglichen Zerlegungen der unendlichen Ebene in Wirkungsbereiche.

Die folgende Aufsuchung der verschiedenen Arten von Zerlegungen der mit der Symmetrie C_{2v}^{II} begabten Ebene in Wirkungsbereiche ist abhängig von der Art und Weise, was unter verschieden verstanden werden soll. Das »verschieden« läßt sich am einfachsten dadurch erklären, daß man definiert, was unter »gleich« verstanden werden soll, woraus sich dann zwangsläufig der Begriff des »verschieden« ergibt.

Definition. Zwei Wirkungsbereichsanordnungen A_i und A_j werden als gleich angesehen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. A_r muß im topologischen Sinne gleich sein A_q , oder, anders ausgedrückt, A_r muß äquivalent sein A_q .
- 2a) Die Symmetriegruppe \sum' von A_r darf nicht höher sein als die von A_q und umgekehrt.
- 2b) Es sei irgendein Element (Polygon oder Wirkungsbereich) E_{Ar} von A_r äquivalent einem Element E_{Aq} von A_q und irgendein anderes Element E_{Ar}^* äquivalent einem Element E_{Aq}^* . Bedeutet dann I' diejenige Deckoperation der Symmetriegruppe \sum' , welche E_{Ar} in E_{Aq} überführt, so muß eine gleiche Deckoperation I' auch E_{Ar}^* in E_{Aq}^* überführen.
3. Die Begrenzungselemente eines E_{Ar} von A_r seien $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \dots$ genannt. Bezeichnet E_{Ar}^n ein Element von A_r , welches an E_{Ar} in ε_n angrenzt und γ_n diejenige Symmetrieeoperation, die E_{Ar} in E_{Ar}^n überführt, so muß jedes E_{Aq} von A_q in dem Element E_{Ar} topologisch äquivalenter Art von Elementen E_{Aq}^n umgeben sein derart, daß eine Symmetrieeoperation γ_n das Element E_{Aq} in E_{Aq}^n überführt.

(Auf die Bedingungen 2a bzw. 2b wurde in dieser Arbeit keine Rücksicht genommen, da nur die mit der Symmetrie C_{2v}^{II} begabte Ebene untersucht werden sollte).

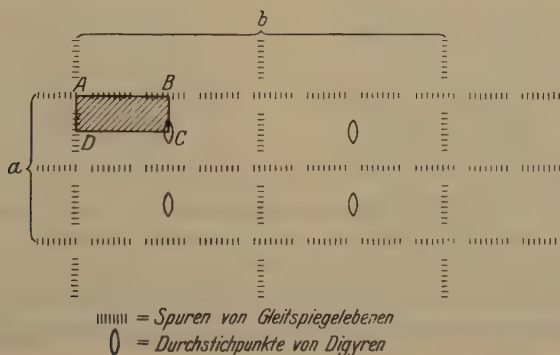


Fig. 1. Darstellung der im Flächensystem C_{2v}^{II} vorhandenen Symmetrieelemente.

Über die Symmetrieverhältnisse der Ebenengruppe C_{2v}^{II} orientiert Fig 1. Das Achsenverhältnis von $a:b$ ist variabel und es ist in ähnlicher Weise, wie von P. Niggli (10) die Symmetriebereiche in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis untersucht wurden, festzustellen, wie sich die Wirkungsbereiche in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis gestalten. Während die Symmetriebereiche lediglich abhängig sind vom Achsenverhältnis, besteht für die Wirkungsbereiche noch eine Abhängigkeit von der Punktlage, um welche

die Wirkungsbereiche konstruiert werden sollen. Will man also die verschiedenen in C_{2v}^{II} möglichen Wirkungsbereiche auffinden, so ist bei allen Achsenverhältnissen für alle Punktlagen nachzusehen, was für Wirkungsbereichseinteilungen ihnen entsprechen.

Aus Symmetriegründen folgt ohne weiteres, daß es genügt, die Verhältnisse in einem sechszehnten Teil des Elementarparallelogrammes zu

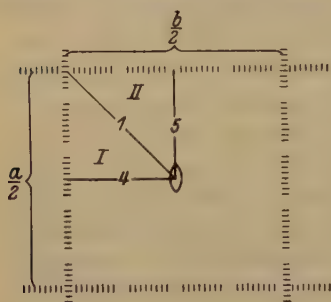


Fig. 2. Viertel eines Elementarparallelogrammes von C_{2v}^{II} mit $a = b$.

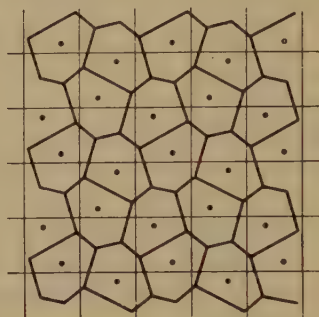


Fig. 3. Sechseckige Wirkungsbereiche von C_{2v}^{II} .

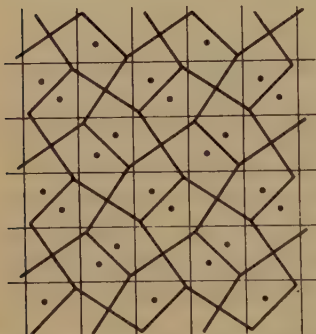


Fig. 4. Fünfeckige Wirkungsbereiche in C_{2v}^{II} .

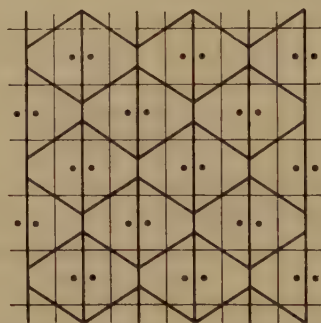


Fig. 5. Viereckige Wirkungsbereiche in C_{2v}^{II} .

Die Gleitspiegelebenen sind durch dünne Linien angedeutet worden.

untersuchen (siehe das schraffierte Rechteck $ABCD$ in Fig. 4). Fig. 2 zeigt nunmehr einen vierten Teil des Elementarparallelogrammes beim Achsenverhältnis $\frac{a}{b} = 4$. Je nachdem, wo sich nun die Punkte, für welche die Wirkungsbereiche konstruiert werden sollen, befinden, resultieren verschiedene Wirkungsbereichseinteilungen. Befindet sich ein Punkt des Gitterkomplexes im Gebiet I oder II, so bestehen, wie Fig. 3

zeigt, die Wirkungsbereiche aus Sechsecken. Liegt der Punkt auf der Kurve 1, so resultieren Fünfecke als Wirkungsbereiche (siehe Fig. 4). Punkte auf den Kurven 4 und 5 führen zu Vierecken (siehe Fig. 5). Man überzeugt sich auch leicht, daß für Punkte mit der Symmetriebedingung C_2 Vierecke als Wirkungsbereiche resultieren.

Gehen wir jetzt zu Achsenverhältnissen $a \neq b$ über, so ergibt sich wiederum aus Symmetriegründen ohne weiteres, daß man zu den gleichen Wirkungsbereichsanordnungen kommt, wenn man $a > b$ setzt oder umgekehrt. Man kann sich also darauf beschränken, lediglich C_{2v}^{II} bei den Achsenverhältnissen $a \leq b$ zu untersuchen. Im Fall $a = b$ sind die oben angeführten Anordnungen gefunden worden. Es bleiben also noch die Fälle $a < b$ zu untersuchen. Es ist natürlich in gleicher Weise wie beim

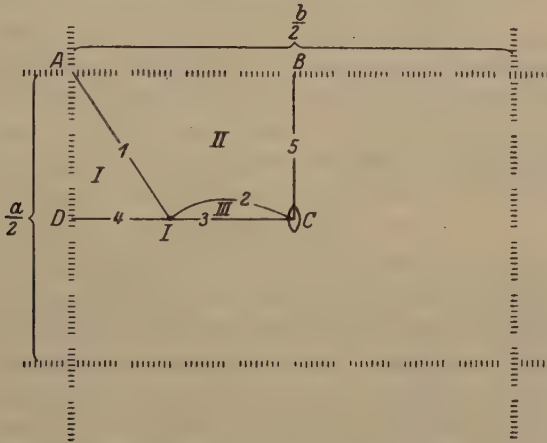


Fig. 6. Vierter Teil eines Elementarparallelogrammes von C_{2v}^{II} mit $a:b = \frac{1}{3}$.

Verhältnis $a = b$ nur nötig, die Punktlagen in einem sechszehnten Teil eines Elementarparallelogramms zu betrachten, da sich aus Symmetriegründen die Verhältnisse überall wiederholen. Fig. 6 zeigt einen vierten Teil des Elementarparallelogramms beim Achsenverhältnis $\frac{a}{b} = \frac{1}{3}$. Die

Punkte der Kurven 4, 5, 4 führen zu gleichen Anordnungen wie die Punkte auf den Kurven 4, 5, 4 der Fig. 2 beim Verhältnis $\frac{a}{b} = 1$. Die Kurve 4 genügt der allgemeinen Gleichung

$$\frac{m}{n} = \frac{b^2}{a^2}.$$

(Darin bedeuten, wie üblich, a und b die Elementarabstände in Richtung der x - und y -Achse; $ma = x$ und $nb = y$ sind die Koordinaten

der Punkte. Als Nullpunkt wurde der Schnitt der Gleitspiegelebenen gewählt. Diese Beziehung kann auf elementar analytisch geometrischem Wege erhalten werden, was aber nicht näher ausgeführt werden soll.)

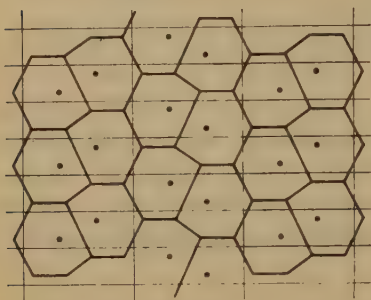


Fig. 7. Sechseckige Wirkungsbereiche in C_{2v}^{II} . Die Gleitspiegelebenen sind durch dünne Linien angedeutet worden. Über den Unterschied zwischen dieser Anordnung und derjenigen der Fig. 3 vgl. den Text.

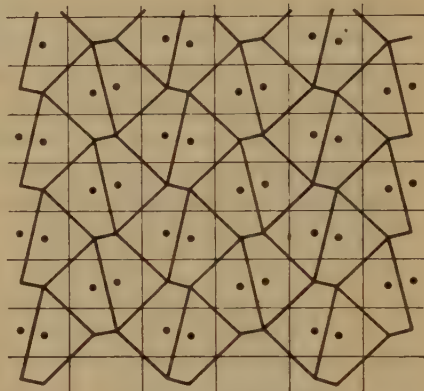


Fig. 8. Viereckige Wirkungsbereiche in C_{2v}^{II} .

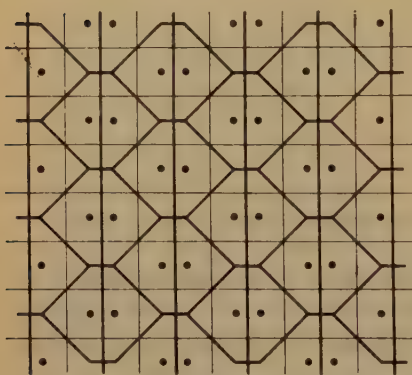


Fig. 9. Fünfeckige Wirkungsbereiche in C_{2v}^{II} .

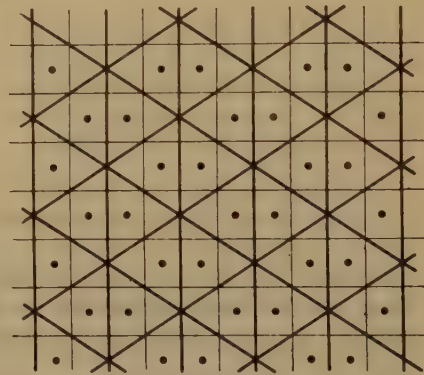


Fig. 40. Dreieckige Wirkungsbereiche in C_{2v}^{II} .

Ebenfalls führen Punkte in den Gebieten I und II nicht zu neuen Anordnungen. Hingegen führen Punkte im Gebiet III zu Wirkungsereichsanordnungen aus Sechsecken, die von denen, welche den Punkten in den Gebieten I und II entsprechen, abweichen. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, wird ein derartiges Sechseck in ein benachbartes übergeführt entweder durch Gleitspiegelung oder durch Drehung. Fig. 7 zeigt jedoch, wie Punkten, die im Gebiet III liegen, Sechsecke als Wirkungsbereiche

entsprechen, die in benachbarte auch durch Translation (nach a) übergeführt werden können. (Um dies deutlicher zu machen, wurde für die Figur ein extremeres Achsenverhältnis gewählt.) Die Gebiete II und III werden getrennt durch eine Kurve 2, die folgender Gleichung genügt

$$a^2(16m^2n - \frac{1}{4}) + b^2(n - 4n^2) = 0.$$

(Darin bedeuten, wie üblich, a und b die Elementarabstände in Richtung der x - und y -Achse; $ma = x$ und $nb = y$ sind die Koordinaten der Punkte. Diese Beziehung kann auf elementaranalytisch-geometrischem Wege erhalten werden.)

Punkte auf dieser Kurve 2 führen zu Vierecksanordnungen. Fig. 8 zeigt eine solche. Punkte auf der Kurve 3 führen zu Fünfecken (siehe Fig. 9). Punkt J , in welchem die Kurven 1, 2, 3 und 4 (siehe Fig. 6) zusammenstoßen, führt zu Dreiecken als Wirkungsbereiche (Fig. 10). Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß für die Punkte A und C (siehe Fig. 6) die Wirkungsbereiche Vierecke und Sechsecke sind. Es läßt sich zeigen (worauf aber wegen des etwas langwierigen Beweises verzichtet werden soll), daß die hier aufgezählten Wirkungsbereichsarten die einzig möglichen sind. Weiteres Verändern des Achsenverhältnisses führt nicht mehr zu prinzipiell neuen Anordnungen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die mit der Symmetrie C_{2v}^{II} begabte Ebene sich in die Ebene lückenlos erfüllende kongruente bzw. spiegelbildlich kongruente Dreiecke, Vierecke, Fünfecke und Sechsecke aufteilen läßt. In ähnlicher Weise ließen sich auch die anderen Flächensysteme untersuchen, worauf aber verzichtet werden soll, da die anderen Systeme doch nicht prinzipiell Neues bieten und es in dieser Arbeit nur darauf ankommen sollte, einen Weg zu zeigen, wie man die verschiedenen Wirkungsbereichseinteilungen eines Flächensystems auffinden kann als Vorstudie zu dem weit schwierigeren Problem, die Wirkungsbereiche der Raumsysteme abzuleiten.

Die Art und Weise, mit welcher die Wirkungsbereiche von C_{2v}^{II} gefunden wurden, war gewissermaßen experimenteller Natur. In einer folgenden Arbeit soll nun gezeigt werden, wie es möglich ist, einfache algebraische Bedingungen aufzustellen, denen ganz allgemein Ebenenteilungen, somit natürlich auch die speziellen Wirkungsbereiche, genügen müssen, auf Grund welcher Bedingungen es gelingen wird, sämtliche möglichen vom topologischen Standpunkt aus verschiedenen Arten von Ebenenteilungen abzuleiten.

Mineralogisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen den 13. Okt. 1930.

Literaturverzeichnis.

1. F. Haag, Die regelmäßigen Planteilungen. Z. Krist. **49**, 360—369.
2. F. Haag, Die regelmäßigen Planteilungen und Punktsysteme. Z. Krist. **58**, 478 bis 489. 1924.
3. F. Haag, Die Planigone von Fedorow. Z. Krist. **63**, 479—486. 1925.
4. Sohncke, Die regelmäßigen ebenen Punktsysteme von unbegrenzter Ausdehnung. Borchardts Journ. f. r. u. ang. Math. **77**, 4874.
5. v. Fedorow, Reguläre Plan- und Raumteilung. Abb. Bayr. Akad. **2**, 20. 1900.
6. G. Pólya, Über die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene. Z. Krist. **60**, 278—282. 1924.
7. P. Niggli, Die Flächensymmetrien homogener Diskontinuen. Z. Krist. **60**, 283 bis 298. 1924.
8. P. Niggli, Die topologische Strukturanalyse I. Z. Krist. **65**, 394—445. 1927.
9. A. Schoenflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1894. Teubner.
40. P. Niggli, Die topologische Strukturanalyse II. Z. Krist. **68**, 404—646.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

On the Crystal Structure of Calcium Chromate, CaCrO_4 .

By J. H. Clouse, Chicago.

L. Bourgeois¹⁾ described crystals of CaCrO_4 as fine needles, which he considered as orthorhombic and isomorphous with the corresponding sulphate, Anhydrite.

Using the same method as Bourgeois, namely by melting together CaCl_2 , K_2CrO_4 and Na_2CrO_4 , I obtained crystals of CaCrO_4 . They were needleshaped as reported by Bourgeois. I have taken Laue-, rotation-, oscillation- and powder-photographs of these crystals. The photographs showed definitely that the crystals were tetragonal and not orthorhombic, the needle axis being the crystallographic c -axis.

The observations lead to the cell:

$$a = 7.10 \text{ \AA} \quad c = 6.19 \text{ \AA} \quad c/a = .872.$$

The density was determined experimentally to 3.22, showing that there are 4 molecules of CaCrO_4 in the unit cell. The calculated density is 3.27.

As no reflexion was observed corresponding to odd values of $h + k + l$, the lattice is bodycentered. An inspection of other classes of absent reflexions lead to the space group D_{4h}^{19} .

The following table shows definitely that CaCrO_4 is isomorphous with the Zircon structures, ZrSiO_4 , YPO_4 and YVO_4 .

Table 4.
Dimensions of the Zircon Structures.

Compound	a	c	c/a	Space Group
ZrSiO_4	6.60	5.88	.890	D_{4h}^{19}
YPO_4	6.88	6.04	.873	D_{4h}^{19}
YVO_4 ²⁾	—	—	—	D_{4h}^{19}
CaCrO_4	7.10	6.19	.872	D_{4h}^{19}

Together with Dr. W. H. Zachariasen I have undertaken an investigation also of SrCrO_4 . Our results show that SrCrO_4 is monoclinic and isomorphous with Monazite. Also PbCrO_4 is isomorphous with Monazite. BaCrO_4 is reported by Groth to be isomorphous with BaSO_4 .

1) C. r. 88, 382 (1879). 2) The YVO_4 -structure was investigated by E. Broch. The reference is, however, not available here.

These results show that the CrO_4 -group in crystallochemical respect is related closer to the VO_4 -, PO_4 - and SiO_4 -groups, than to the groups ClO_4 , SO_4 , SeO_4 and MnO_4 . The difference in crystallochemical properties between the groups CrO_4 and SO_4 is, however, so small that isomorphism between them can occur (f. ex. $BaCrO_4$ - $BaSO_4$, K_2CrO_4 - K_2SO_4).

An account of the complete determination of the structure of $CaCrO_4$ will be published later.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago

August 29th 1930.

Received September 15th 1930.

Mitteilung zu einer Arbeit von H. Feng über Boracite.

Herr Hsükuang Feng hat eine Schrift: »Neue Beobachtungen an Boraciten« in Druck erscheinen lassen und an verschiedene Institute verschickt, die nach dem Vorwort ein vorläufiger, kurzer Bericht seiner wissenschaftlichen Tätigkeit in Rostock am mineralogisch-geologischen Institut unter Leitung des Erstunterzeichneten sein soll.

Herr Feng hat diese Schrift während unserer Abwesenheit von Rostock ohne unsere Kenntnis und Billigung veröffentlicht, nachdem festgestellt war, daß seine Messungen zum Teil falsch sind. Durch die in dem Abschnitt über die optischen Anomalien angegebenen Versuche wollte Herr Feng seine falschen Messungen erklären; die Fehler liegen indessen in einer ganz anderen Größenordnung.

Der eine von uns, Geller, wird Gelegenheit nehmen, die Untersuchungen der Boracite zu Ende zu führen.

Carl W. Correns, A. Geller.

Druckfehlerberichtigung für den II. Teil der Abhandlung:
Fr. Schwietring, Die Methode der Totalreflexion für eine beliebig
orientierte Kristallfläche.

S. 413, 2. Zeile: lies A statt Δ .

S. 414, 1. Zeile: lies A' statt Δ' .

S. 423, 1. Zeile von unten: lies A' statt Δ' .

8. Zeile von unten: lies A statt Δ .

44. Zeile von unten: lies A' statt Δ' .

Bücherbesprechungen.

Wien-Harms: **Handbuch der Experimentalphysik.** Band 24. Teil I: F. Kirchner, Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen. 9 + 548 Seiten. Preis brosch. 53,—, geb. 55,— M. Teil 2: A. E. Lindh, Röntgenspektroskopie. 7 + 436 Seiten. Preis brosch. 40,—, geb. 42,— M.

In diesem fast 1000seitigen Werk über Röntgenstrahlen sind die Kristallinterferenzen als Mittel zur Bestimmung der Kristallstrukturen und als Mittel zur Bestimmung der Atomfaktoren nicht enthalten, da hierüber ja Ott in Bd. 7, 2 des Handbuchs schon berichtet hat. Man sieht hieraus recht deutlich den großen Umfang, den die allgemeine Röntgenforschung als physikalisches Sonderfach gewonnen hat.

I. Das Ziel des Kirchnerschen Halbbandes ist die allgemeine Physik der Röntgenstrahlen. Am meisten berührt sich dies mit dem Hauptteil des A. H. Comptonschen Buchs. Man bewundert an der Kirchnerschen Darstellung die echte Handbuchgründlichkeit, wenn auch gelegentlich weniger Referat und mehr kritische Wertung erwünscht wäre.

Der Inhalt des Bandes gliedert sich wesentlich in die Erzeugung von Röntgenstrahlen (Röhren, Hochspannungsquellen, Betriebsbedingungen, emittierte Intensität von charakteristischer und Bremsstrahlung, Polarisierung), in die Elektronenemission durch Röntgenstrahlen (Photoeffekt allgemein und selektiv und Streuelektronenemission, sowie die hierdurch bewirkten physikalischen Veränderungen: Ionisierung, photographische Wirkung, Leitfähigkeit, Verfärbung usw.); ferner in die zerstreute Röntgenstrahlung (Comptoneffekt, Intensität und Polarisierung) und schließlich in zwei kurze anhangsweise Kapitel über die Theorien der Zerstreuung und über die Wellenlängenbestimmung durch Beugung an Gittern und Spalten.

Die Kirchnersche Zusammenstellung bringt dadurch, daß sie einen sehr klaren und vollständigen Überblick über die vorhandene Literatur liefert, dem Leser zum Bewußtsein, auf wie wenig befriedigenden experimentellen Grundlagen unsere Physik der Röntgenstrahlen noch beruht. Erst durch die Entwicklung einer besseren Methodik, vor allem aber größerer Intensität der Strahlenquellen, ist es jetzt möglich geworden, viele der grundlegenden Messungen (über Richtungsverteilung, Wellenlängenabhängigkeiten, Polarisierung) mit monochromatischen Strahlen zu wiederholen. Auch durch das Arbeiten mit ganz dünnen oder gasförmigen Antikathoden, das erst in letzter Zeit aufgenommen worden ist, kann man hoffen, einen klaren Überblick über den eigentlichen Emissionsakt der Röntgenstrahlen zu gewinnen und so zu einem quantitativen sicheren Verständnis dieses Grundprozesses zu gelangen. Die Kristallinterferenzen sind als physikalischer Selbstzweck jetzt nicht mehr sehr verlockend, aber die an ihnen entwickelte Methodik der Monochromatisierung und Intensitätsmessung sollte nunmehr wieder der Physik der Röntgenstrahlen zugewandt werden.

II. A. E. Lindh gibt dem Handbuch einen vorzüglichen Band Spektroskopie der Röntgenstrahlen mit allen Einzelheiten über Spektrallinien, Absorptionsgrenzen und Termwerte in zahlreichen Tabellen und Textseiten.

Besonders hervorheben möchte ich die sehr eingehende Schilderung der Röntgenspektrographen, unter ihnen auch solche für geritzte Glasgitter (Thibaud und Bäcklin). Die zugehörigen Röntgenröhren werden (teilweise in Überkreuzung mit Kirchners Gegenstand, aber doch wohl unvermeidbar) ebenfalls kurz vorgeführt. Eingehend wird die Gitterwirkung (einschl. Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz) besprochen. Bemerkenswert ist ferner im Abschnitt über »Technik und Ergebnisse der Intensitätsmessungen in Röntgenserien« die Darstellung der Benutzung des Geigerschen Spitzenzählers zur Intensitätsmessung. Ausführliches Material wird über die Abhängigkeit der Absorptions-(und Emissions-)spektren von der chemischen Bindung gebracht — ein theoretisch leider noch recht ungeklärtes Gebiet. In den letzten Kapiteln über das kontinuierliche Röntgenspektrum und über die Bestimmung von Energieniveaus mit Hilfe der Photoelektronen berührt sich der Gegenstand wieder stark mit dem von Kirchner behandelten. Stärkere Überschneidungen sind vermieden, aber die Abgrenzung der beiden Bände gegeneinander ist etwas unübersichtlich. — Das Werk von Lindh wird als eingehende und autoritative Darstellung der Röntgenspektroskopie bis gegen Ende 1928 viel und gern benutzt werden.

P. P. Ewald.

R. W. G. Wyckoff: The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. 2nd Edition, Carnegie Institution, Washington 1930. 239 Seiten.

Die zweite Auflage dieser bekannten, von vielen Strukturforschern bevorzugten Tabellen besteht im wesentlichen aus einer mechanischen Reproduktion der Tabellen der ersten Auflage, die seit längerer Zeit vergriffen waren. Zwei Abänderungen sind zu erwähnen: in der einleitenden Besprechung der Raumgruppen sind neben den Schoenflies'schen auch die Hermann'schen Raumgruppensymbole angegeben, da sie ja einen besonders engen Konnex zwischen den Röntgenmessungen und den Eigenschaften der Raumgruppen herstellen. Und zweitens ist die erste Auflage ergänzt durch eine geometrische Darstellung der Raumgruppen: in klar verständlicher perspektivischer Zeichnung wird die Verteilung der Symmetrieelemente innerhalb der Zelle, sowie die Lage besonderer Punkte von höherer Symmetrie vorgeführt. Diese Erweiterung der früher rein analytischen Aufzählung der Ergebnisse der Strukturtheorie wird von Vielen begrüßt werden.

P. P. Ewald.

L. Hock: Physik des Kautschuks. Sonderdruck aus dem Handbuch der Kautschukwissenschaft. Leipzig 1930. S. Hirzel. 438 Seiten.

Die zahlreichen Untersuchungen, vor allem der letzten Jahre, über die elastischen, optischen, elektrischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften des Kautschuks in reinem Zustand als Sheet und in Verbindung mit Füllstoffen (vulkanisiert) werden in sehr klarer und vollständiger Weise besprochen. Zur schnellen Orientierung über das merkwürdige System Kautschuk, das bekanntlich durch Dehnung kristalline Phasen erhält, dürfte diese Schrift hervorragend geeignet sein.

P. P. Ewald.

The Crystalline Structure of Hambergite, $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$.

By

W. H. Zachariasen (Chicago).

(With 5 figures.)

1. Introduction.

The mineral Hambergite was first described by W. C. Brøgger¹⁾ in his monography of the minerals from the nephelite-syenitic pegmatite veins of the Langesundsford in Southern Norway. Later on Hambergite has been found in various localities in Madagascar.

Chemical analysis of the mineral lead definitely to the formula $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$. The water leaves on strong ignition only, so we must assume it to be present as hydroxyl.

The crystal symmetry is orthorhombic holohedral. According to Brøgger the axial ratio is:

$$a : b : c = 0.7988 : 1 : 0.7268.$$

There is a perfect cleavage parallel to the b -face and an almost as good one parallel to the a -face. The density is 2.34 and the hardness is $7\frac{1}{2}$. The crystals are optically positive with strong birefringence:

$$\alpha = 4.5595; \beta = 4.5908; \gamma = 4.6344. \quad Ax. \parallel b. \quad Bx. \perp c.$$

2. Dimensions and Space Group.

I have worked with the Laue, the oscillation and the ionisation methods. The unit cell has the following dimensions:

$$a = 9.73 \pm 0.01 \text{ \AA}; b = 12.18 \pm 0.02 \text{ \AA}; c = 4.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

corresponding to $0.7988 : 1 : 0.3629$ ($\frac{1}{2} \times 0.7258$).

There are 8 molecules in this cell. The calculated density is 2.36.

The following reflexions were absent: $h k 0$ if h odd, $h 0 l$ if l odd; $0 k l$ if k odd. Hence the correct space group is $V_h^{15 2}$. The positions of V_h^{15} are:

$$4a. (0 \ 0 \ 0) \ (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0) \ (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \ (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}). \quad 4b. (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \ (0 \ 0 \ \frac{1}{2}) \ (\frac{1}{2} \ 0 \ 0) \ (0 \ \frac{1}{2} \ 0).$$

$$8c. \pm (x \ y \ z) \ (x + \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} - y, \ \bar{z}) \ (\bar{x}, \ y + \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} - z) \ (\frac{1}{2} - x, \ \bar{y}, \ z + \frac{1}{2}).$$

1) Z. Krist. **16**, 1890. 2) The possibility that the absent reflexions might be explained by the special positions of the space groups V_h^1 , V_h^5 and V_h^{11} was considered, but had to be rejected.

The symmetry elements of the space group are shown in fig. 4. There are two sets of centres of symmetry, $4a$ and $4b$. There are three sets of glide planes:

Gl. pl. $0\frac{1}{4}0\ 0\frac{3}{4}0$ with translation $c/2$

Gl. pl. $\frac{1}{4}00\ \frac{3}{4}00$, , $b/2$

Gl. pl. $00\frac{1}{4}\ 00\frac{3}{4}$, , $a/2$

Digonal screw axes parallel to the c -axis pass through the points: $\frac{1}{4}00$, $\frac{3}{4}00$, $\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$, $\frac{3}{4}\frac{1}{2}0$ ¹.

We cannot expect any atoms to lie in centres of symmetry, as the distance between two atoms then would be 2.21 \AA , which is very small. All atoms are therefore lying in general positions, involving in the whole 24 parameters.

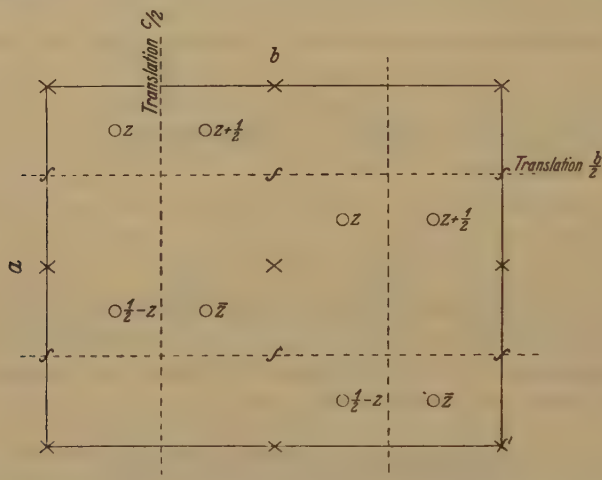


Fig. 4. Projection of the unit cell on (004) with some of the symmetry elements of the space group V_h^{15} . The small circles show the distribution of atoms in general positions.

3. The Deduction of an Ideal Structure for Hambergite.

The determination of a structure with 24 parameters is possible in many cases without great difficulties. In the present case, however, it does not seem to be easy to find a promising way of attacking the structure. Because of the following circumstances the usual ways of attack look hopeless. These complicating circumstances are:

1. All atoms lie in general positions.
2. The space group of Hambergite has neither reflexion planes nor twofold rotation axes.

¹) Similarly there are digonal screw axes parallel to the a - and b -axes.

3. The reflexions from the pinacoids are relatively very weak, showing that none of the reflexions $h00$, $0k0$, $00l$ are normal (nor approximately normal) for comparatively low orders.
4. For reflexions occurring at large glancing angles we cannot leave the oxygen influence out of consideration as compared with the cations, nor can we for reflexions at small glancing angles neglect the cation contribution to the intensity of reflexion.

The only method of attacking the structure which I found possible is the following:

On the basis of our experience from other crystal structures we start building up an ideal structure, which is in accordance with the most important empirical rules of crystal structures. Then this ideal structure has to be tested by means of the observed intensities.

Using this method we have to be very careful with the assumptions we make, we must have an intuitive sense in choosing correct assumptions, as otherwise we will never arrive at a correct solution of our problem.

We can assume that Be is surrounded by 4 oxygens in a tetrahedron (we will not make any distinction between O and OH), the distance being of the order $O-O = 2.7 \text{ \AA}$, $Be-O = 1.7-1.8 \text{ \AA}$.

Boron we assume to be surrounded either by 4 oxygens in a tetrahedron (with dimensions somewhat smaller than those of the BeO_4 -tetrahedron as B^{+3} is smaller and also more highly charged than Be^{+2}), or by 3 oxygens in a triangle (the dimensions of this BO_3 -group being somewhat larger than those in the CO_3 -group as B^{+3} is larger and carries a smaller charge than C^{+4}).

In the Danburite¹⁾, $CaB_2Si_2O_8$, we have an example of a BO_4 -tetrahedron, while the rare mineral Nordenskjöldine $CaSn(BO_3)_2$, being isomorphous with Dolomite, shows BO_3 -groups quite analogous to the CO_3 - and NO_3 -groups²⁾.

Beforehand we cannot tell which of the coordination numbers 3 and 4 boron has in Hambergite, we have only to bear in mind that it must be either of these two numbers.

The only kind of anion polyhedra which might be present in the structure are thus tetrahedra and triangles. As the cation-cation distance tends to be as large as possible, the polyhedra will share only corners with each other. If they shared edges it would mean a cation-cation distance of less than 2.0 \AA which must be considered as highly improbable.

1) Compare: W. L. Bragg, Z. Krist. **14**, 264. 1930. 2) Deduced from comparison of crystallographical and optical properties of Nordenskjöldine and Dolomite.

There are only 8 boron atoms in the unit cell. Because of their small number compared with the beryllium atoms and because of their high charge we can assume the borons to be distributed in the lattice so that they come far apart from each other. This means that boron polyhedra will not be able to share corners with each other, only with the BeO_4 -tetrahedra.

Fig. 2 represents a projection of the unit cell on the c -face. The line A shows the glide plane $(0 \frac{1}{2} 0)$ with the translation $c/2$. Now $c/2 = 2.21 \text{ \AA}$ so if atoms were situated on these glide planes, the distance

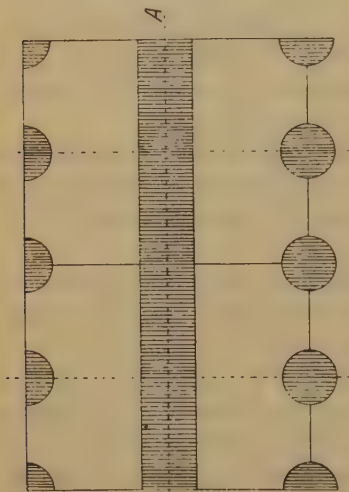


Fig. 2. The figure shows one half of the unit cell projected on the c -face. The striated areas represent the parts of the unit cell where no atom can lie if one assumes a minimum distance of 2.50 \AA between structurally equivalent atoms.

between equivalent atoms would be 2.21 \AA . If we take 2.50 \AA as the smallest possible distance between structurally equivalent atoms, we can exclude the striated areas of fig. 2. In these areas no atom can be lying. (A distance $O-O$ less than 2.5 \AA must be expected in a BO_3 -group, so oxygens belonging to such a group might lie within the "forbidden" areas. If they do, however, boron atoms also must lie in these areas. The distance between boron atoms would then also be of the order $2.2-2.5 \text{ \AA}$, which is in disagreement with our assumption stated above.)

However, bonds will have to cross these glide planes (i.e. the striated areas), otherwise the crystal will not be stable⁴). These bonds doubtlessly will be $Be-O$ bonds, for otherwise $2B^{+3}$ ions would come too near each other. The only way of arranging BeO_4 -tetrahedra with bonds crossing the glide planes and with no atom inside the "forbidden" area is shown in fig. 3.

As seen in fig. 3 endless chains of BeO_4 -tetrahedra parallel to the c -axis are formed, the composition of these chains being $BeO_3 (OH$

⁴) This assumption would not be justifiable if the constituents were highly polarizable, as in that case a layer-lattice might be formed. We cannot expect the Hambergite to have a layer-lattice as the above condition is not present. It is true we have in the OH -groups natural dipoles, but they are small in number compared with the oxygens.

being treated as O), and there are 4 of these chains per unit cell. To build these 4 chains we have used 8 Be and 24 O , so we have left 8 Be , 8 B and 8 O atoms. We will now put the remaining 8 berylliums into the unit cell. They also have to lie inside tetrahedra of oxygens, which share only corners with the tetrahedra in the endless chains. We have only 8 new oxygens to our disposition and we have to build 8 new tetrahedra. It is then obvious that some of the oxygens already present in the cell must form corners of the new tetrahedra; at the same time the new tetrahedra will have to link up the endless chains.

There is only one way of building these new tetrahedra. We have to link the 4 old BeO_3 chains together by means of 4 new congruent BeO_3 chains, the 24 oxygens of

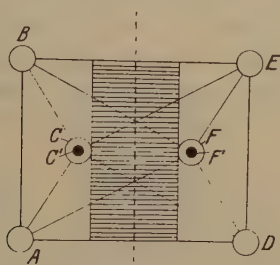


Fig. 3 a.

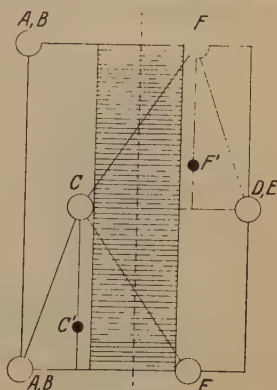


Fig. 3 b.

Fig. 3 a and 3 b. Show the only way by which we can obtain bonds crossing the glide planes with translation $c/2$ without having any atom within the striated areas. Fig. 3 a shows the endless BeO_3 -chains projected on the a -face. Fig. 3 b shows the same chain projected on the c -face. Large open circles represent oxygen atoms (or OH -groups) small black circles represent beryllium atoms. The glide plane A of fig. 2 appears as dotted line.

the new chains being the 8 new oxygens + 16 oxygens belonging to the old chains. The axes of the new chains must be the digonal screw axes $(\frac{1}{2} 0 0)$ $(\frac{3}{4} 0 0)$, $(\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{2} 0)$. The arrangement so obtained is shown in fig. 4.

We have thus got a 3-dimensional network of BeO_4 -tetrahedra, the composition of the network being Be_2O_4 (or more correctly $Be_2O_3(OH)$. All anions are shared between two tetrahedra and two tetrahedra share only one corner, no edge or face.

Into this framework we still have to put 8 boron ions per unit cell. We know that boron can be placed between 3 or between 4 oxygens and we know that only sharing of corners is allowed. No vacant anion tetrahedra satisfying the latter condition can be found in the $Be_2O_3(OH)$

framework, but there are on the other hand triangles of oxygens sharing only corners with the BeO_4 -tetrahedra whose centres can be used as positions for boron. There are two such sets of 8 equivalent positions but we need only one. (Apparently we can choose whichever we like, as the two sets correspond.)

In fig. 4 the BeO_3 -triangles appear as straight lines, the plane of the group being parallel to the c -axis.

Let us consider the binding in our structure. The 32 anions in the cell fall into 4 sets of 8 structurally equivalent anions. Anions belonging to 3 of these sets belong to 2 beryllium tetrahedra and to 4 boron triangle,

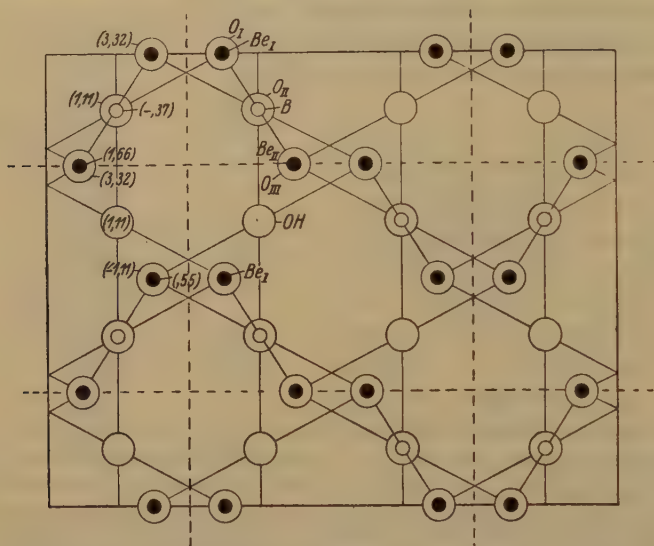


Fig. 4. Represents the ideal structure projected on the c -face. Large open circles are oxygen atoms or OH -groups, small black circles are beryllium atoms, and small open circles are boron atoms.

while the remaining anions belong to 2 beryllium tetrahedra only. The sum of the strength of the valency bonds reaching to each of the former kind of anions is obviously:

$$2 \times \frac{3}{4} + 1 \times \frac{3}{4} = 2$$

while we in the latter case have:

$$2 \times \frac{3}{4} = 1.$$

It then becomes obvious (compare Paulings rule¹⁾) that we have to assume that the anions in the latter case are the 8 OH ions, while the 24 anions connected to 2 Be and one B are the oxygens.

1) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 51, 1010, 1929.

Our structure also satisfies Paulings rule of parsimony¹⁾ as the number of the essentially different kinds of constituents is the smallest possible for the given composition.

With regard to the atomic distances in this ideal structure we calculate:

In the BeO_4 -tetrahedra:

$$O-O = 2.37 \text{ \AA}, 2.43 \text{ \AA}, 2.63 \text{ \AA}, \text{ and } 2.68 \text{ \AA}$$

$$Be-O = 1.63 \text{ \AA}.$$

In the BO_3 -triangles:

$$O-O = 2.63 \text{ \AA} \text{ and } 2.68 \text{ \AA}$$

$$B-O = 1.55 \text{ \AA}.$$

The atomic distances in the former kind of polyhedra are smaller than we ought to expect, in the BO_3 -triangles, however, larger than the probable values. We cannot therefore accept the structure as ultimately correct. That is shown also by the intensity calculations. The atomic coordinates in the ideal structure are:

	x	y	z		x	y	z
Be_I	0°	$67,5^\circ$	135°	O_I	0°	$67,5^\circ$	-90°
Be_{II}	90	$22,5$	135	O_{II}	45	45	90
B	45	45	-30	O_{III}	90	$22,5$	-90
OH	-45	45	90				

The amplitudes of reflexions $h00$, $0k0$ and $00l$ calculated by means of these figures do not show the slightest agreement with the observed values, as it will be seen from table 4.

Table 4.

Structure Amplitudes Calculated from Ideal Structure.

$h00$	$(F)_{calc}$	$(F)_{obs}$	$0k0$	$(F)_{calc}$	$(F)_{obs}$	$00l$	$(F)_{calc}$	$(F)_{obs}$
200	0	3	020	0	6.5	002	-457	34
400	14	16	040	-126	32	004	52	8
600	0	15	060	0	26	006	-47	24
800	227	0	080	-13	36	008	25	9
10.00	0	14	0.10.0	0	27			
12.00	8	11	0.12.0	-47	0			
14.00	0	18	0.14.0	0	36			
16.00	42	9	0.16.0	62	8			
18.00	0	9						
20.00	4	9						

4) I. c.

This lack of agreement between observed and calculated intensities cannot be considered as an indication of the probability that we have built up a wrong structure. The ideal structure we deduced is so plausible in most respects that the principal correctness of it cannot be doubted. We know, however, from the consideration of the interatomic distances that our structure is not accurate. We will therefore try to distort the ideal structure, and in such a way that agreement between observed and calculated intensities is obtained.

4. The Observations.

I used for my investigation a large crystal of Hambergite from Madagascar. Absolute measurements of the intensities of reflexion were taken from the faces (100), (010), (001) and (110).

The absorption coefficient was measured directly and as result the value $\mu_0 = 1.98$ ($MoK\alpha$) was found. Taking the values for *Be* and *B* given in the paper of Bragg and West¹⁾ as correct we deduce the atomic absorption coefficient 2.86×10^{-6} for oxygen. The value given for oxygen by Bragg and West is 3.3×10^{-6} .

The formula for the reflected intensity is:

Table 2. Absolute Measurements of Reflexions *h* 0 0.

<i>h</i> 0 0	$\sin \theta$	$\varrho' \times 10^6$	$\pm F_{\text{corr}}^2)$	F_{calc}	ΣF_{max}
200	.0729	4.5	3	4	330
400	.1458	19.2	46	— 7	227
600	.2188	12.0	45	24	463
800	.2917	nil	0	— 7	426
10.00	.3646	8.7	44	6	94
12.00	.4375	2.7	44	— 5	72
14.00	.5104	5.7	48	— 30	52
16.00	.5834	4.3	9	— 44	42
18.00	.6563	4.0	9	— 3	28
20.00	.7292	4.4	9	— 6	23

Table 3. Absolute Measurements of Reflexions 0 *k* 0.

0 <i>k</i> 0	$\sin \theta$	$\varrho' \times 10^6$	$\pm F_{\text{corr}}$	F_{calc}	ΣF_{max}
020	.0584	9.5	6.5	— 7	346
040	.1162	93	32	— 46	267
060	.1743	43	26	29	496
080	.2324	58	36	— 72	456
010.0	.2905	29	27	40	426
012.0	.3486	0	0	6	400
044.0	.4067	33	26	— 60	84
046.0	.4648	4.2	8	9	62

1) Z. Krist. **69**, 418, 1928.

2) Using $g = 4 \times 10^3$ the agreement seemed to

be best.

Table 4. Absolute Measurements of Reflexions 00*l*.

00 <i>l</i>	$\sin \Theta$	$\varrho' \times 10^6$	$\pm F_{\text{corr}}$	F_{calc}	ΣF_{max}
002	.1604	64.4	34	— 64	240
004	.3202	2.2	8	6	444
006	.4803	9.0	21	29	59
008	.6403	4.2	9	— 9	30

Table 5. Absolute Measurements of Reflexions *hkh*0.

<i>hkh</i> 0	$\sin \theta$	$\varrho' \times 10^6$	$\pm F_{\text{corr}}$	F_{calc}	ΣF_{max}
220	.0933	344	79	— 77	300
440	.4867	98	43	35	488
660	.2800	404	56	60	432
880	.3734	0	0	40	92
10.10.0	.4667	4.2	44	6	62
12.12.0	.5600	4.4	9.5	4	42
14.14.0	.6534	2.9	45	44	28

Table 6.

Qualitative Observations from Oscillation Photographs of Reflexions *hkh*0.

<i>hkh</i> 0	$\sin \theta$	F_{calc}	Int. obs.	<i>hkh</i> 0	$\sin \theta$	F_{calc}	Int. obs.
200	.0729	4	vvw	600	.2487	24	w
240	.0786	23	m	640	.2208	5	w
220	.0933	— 77	s	620	.2264	— 34	w
230	.1492	107	vs	630	.2353	— 7	w
240	.1376	— 38	s	640	.2477	29	w
250	.1628	39	s	650	.2628	22	o
260	.1893	24	vw	660	.2799	60	s
270	.2166	— 43	ms	670	.2994	54	s
280	.2443	0	o	680	.3496	— 35	m
290	.2708	42	o	690	.3576	48	o
2.10.0	.3004	29	m	800	.2946	— 7	o
2.11.0	.3278	26	m	810	.2932	— 30	w
400	.1458	— 7	w	820	.2974	— 2	o
410	.1487	62	vs	830	.3045	— 33	m
420	.1574	— 12	w	840	.3142	— 24	w
430	.1700	— 17	w	850	.3261	— 5	o
440	.1866	35	m	860	.3400	— 27	w
450	.2064	— 56	s	870	.3553	5	w
460	.2384	29	w	880	.3732	40	o
470	.2507	— 44	o				
480	.2732	— 39	s				
490	.2989	— 43	s				
4.10.0	.3256	— 27	o				

$$\varrho' = \frac{Q}{2\mu} \quad \text{where} \quad Q = \left(\frac{1}{V} \frac{e^2}{mc^2} |F| \right)^2 \lambda^3 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

and $\mu = \mu_0 + gQ$, g being the extinction coefficient. Leaving the effect of the extinction out of consideration for the present and inserting the numerical values of the constants, we get:

$$\varrho' = 1.271 \Theta |F|^2 \times 10^{-8} \quad \text{where} \quad \Theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}.$$

The results of the absolute measurements are compiled in the tables.

5. *F*-Curves.

The following set of *F*-curves were used in the calculations.

Table 7.
F-Curves (*MoKα*).

$\sin \theta$	0	.4	.2	.3	.4	.5	.6	7.
<i>Be</i> ⁺²	2	4.95	4.75	4.45	4.4	.7	.35	.15
<i>B</i> ⁺³	2	4.95	4.85	4.60	4.25	.85	.50	.25
<i>O</i> ⁻²	10	7.5	4.4	2.7	4.75	4.45	.8	.6

The *F*-curves for beryllium were calculated from data of the electron distribution with which Professor D. R. Hartree kindly provided me. I have tried to account for the temperature effect by letting the *F*-curve drop a little faster at large values of $\sin \theta$. The *F*-curve for boron was obtained by extrapolation from the calculations made for beryllium. The oxygen *F*-curve is essentially the one given by Bragg and West¹⁾, modified however, to some extent at large glancing angles. For we must assume that the scattering power for large values of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ is chiefly due to the *K*-electrons. Consequently the values of F_0 for such values must be considerably larger than F_B and F_{Be} . I calculated the *F*-curves for *Be* and *B* also under the assumption of neutral atoms. That of course, means that the *F*-curves would start at 4 and 5 respectively instead of at 2. For values of $\sin \theta > .2$, however, the *F*-curve for the neutral atom would almost coincide with the *F*-curve of the ionized atoms. In the region $\sin \theta < .2$ few observations occur and furthermore the effect of the oxygen lattice is comparatively very great. Thus without introducing serious errors I have used the conception of ionized atoms throughout my calculation.

1) l. c.

6. Determination of the Correct Structure.

Starting from the approximate values of the parameters already given (i. e. parameter values from the ideal structure), I tried to obtain agreement with the observed intensities, through distortion. As there are 7 parameters in the direction of each crystallographic axis this task became rather laborious. I succeeded, however, in deriving a modified set of parameter values, which gave a satisfactory agreement with the observation.

The new set of parameters is given in table 8. The amount of distortion is appreciable as will be seen by comparison with the old set.

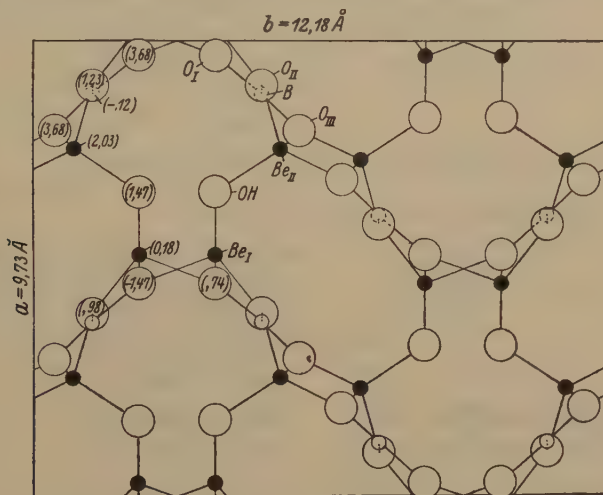


Fig. 5. Gives the projection of the final structure on the c -face. Numbers represent heights in Å. All bonds are given in the figure. Equivalent atoms can be picked out by comparison with fig. 4. The amount of distortion is seen by comparison with fig. 4.

Table 8. Parameter Values.

	Old			New		
	x	y	z	x	y	z
Be_I	0°	67.5°	135°	-44°	66°	165°
Be_II	90	22.5	135	85	25	165
B	45	45	-30	42	37	-40
O_I	0	67.5	-90	44	66	-60
O_II	45	45	90	35	37	100
O_III	90	22.5	-90	70	13.5	-60
OH	-45	45	90	-60	66	60

The calculated and observed structure factors for a number of planes are given in the tables 2—6.

7. Discussion of the Structure.

When trying to distort the ideal structure so as to get agreement with the observed intensities no attention was paid to atomic distances or coordination.

It is therefore all the more satisfactory that our new parameter values lead to a very plausible structure.

The atomic distances are:

Be_I — tetrahedra

$Be_I-O_I = 1.75 \text{ \AA}$	$O_I-O_I = 2.73 \text{ \AA}$
$-O_I = 1.84$	$O_I-O_{II} = 2.72$
$-O_{II} = 1.79$	$O_I-OH = 3.52$
$-OH = 1.85$	$O_I-O_{II} = 2.68$
	$O_I-OH = 2.62$
	$O_{II}-OH = 2.80$

Mean values: $Be_I-(O, OH) = 1.80$

$O_I-(O, OH) = 2.85$

Be_{II} — tetrahedra

$Be_{II}-O_{II} = 1.63 \text{ \AA}$	$O_{II}-O_{III} = 2.75 \text{ \AA}$
$-O_{III} = 1.74$	$O_{II}-O_{III} = 2.63$
$-O_{III} = 1.56$	$O_{II}-OH = 2.48$
$-OH = 1.74$	$O_{III}-O_{III} = 2.64$
	$O_{III}-OH = 3.12$
	$O_{III}-OH = 2.71$

Mean values: $Be_{II}-(O, OH) = 1.68$

$O-(O, OH) = 2.75$

Mean values: $Be-(O, OH) = 1.74$

$O-(O, OH) = 2.80$

B — triangle

$B-O_I = 1.42 \text{ \AA}$	$O_I-O_{II} = 2.34 \text{ \AA}$
$-O_{II} = 1.36$	$O_I-O_{III} = 2.35$
$-O_{III} = 1.28$	$O_{II}-O_{III} = 2.39$

Mean values: $B-O = 1.35$

$O-O = 2.35$

Boron is lying in the plane of the oxygens.

The linkage is the same as for the ideal structure, namely that the group only share corners and that the oxygen atoms are linked to 2 $Be + B$, the hydroxyl groups to 2 Be only. The position of the hydroxyl group with regard to the two neighbouring Be atoms is interesting. The OH -group is not lying on the connection line between the 2 Be , but moved out from this so that the angle between the 2 $OH-Be$ bonds is 116° which is very near the tetrahedral angle. It is interesting to remark that the angle between any two of the three bonds going from OH to the three nearest cations has about the same value in all structures (when OH is not interchangeable with H' or O).

The BO_3 groups are situated with their plane parallel to the c -axis. This orientation is in excellent agreement with the optical properties of Hambergite.

8. Summary.

Hambergite, $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$, was examined by means of the Laue-method, the oscillation method and the Bragg ionization method with absolute intensity measurements. The crystal used was from Madagascar. As monochromatic X-rays Molybdenum K -radiation was used.

Hambergite is orthorhombic with the space group V_h^{15} . The unit cell which contains 8 molecules has the dimensions:

$$a = 9.73 \pm .04 \text{ \AA} \quad b = 12.18 \pm .02 \text{ \AA} \quad c = 4.42 \pm .04 \text{ \AA}$$

corresponding to

$$a : b : c = .7988 : 1 : .3629.$$

Brögger gives

$$.7988 : 1 : .7268 (2 \times .3634).$$

All atoms are in general positions:

$$\pm (x y z) (x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}) (\bar{x} y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z) (\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}).$$

The values of the 24 parameters are:

Be_I	— 44°	66°	465°
Be_II	85	25	465
B	42	37	— 40
O_I	44	66	— 60
O_II	35	37	400
O_III	70	43.5	— 60
OH	— 60	66	60

The structure was determined in the following way: The structure proved to be too complicated for a direct attack. Therefore an idealized structure was built up from considerations of the empirical rules governing complex structures. The idealized structure did not fit the observed intensities, and was therefore distorted until agreement was obtained. As a result a structure was obtained with parameter values as given above.

The beryllium atoms are all surrounded by 3 oxygens and one HO -group forming nearly regular tetrahedrons. The average distance $\text{Be}-\text{O}$, OH is 1.74 Å; and the average distance $\text{O}-\text{O}$, OH in the tetrahedra is 2.80 Å. Boron is surrounded by 3 oxygen atoms forming a nearly equilateral triangle with boron in the centre of gravity. The average distances in this group are: $B-\text{O} = 1.35 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{O} = 2.35 \text{ \AA}$.

The tetrahedra and the triangles are linked together so that only corners are shared, no edges or faces. An oxygen atom is linked to two beryllium atoms and one boron atom, an OH -ion to two berylliums only. Paulings principle of the electrostatic valence balance in detail is thus accurately satisfied. The position of the OH -group with regard to the two nearest beryllium atoms indicates the polar nature of the group. The BO_3 -triangles are arranged parallel the to c -axis. The strong positive birefringence of the Hambergite crystals must follow from this orientation.

In conclusion I wish to express my sincere thanks to Professor W. L. Bragg, F.R.S., in whose laboratory the greater part of this work was done, for his kind interest and valuable advice. I am very much indebted to Professor J. Schetelig, Director of Mineralogical-Geological Museum, Oslo, for supplying me with crystals of Hambergite.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago
August 1930.

Received September 15th 1930.

Über den Kristallbau des Guanidoniumchlorids.

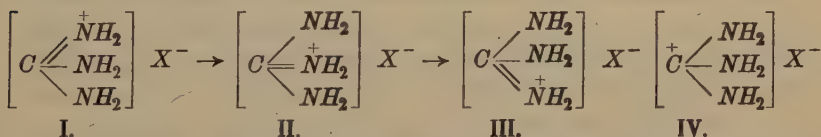
Von

Walter Theilacker.

(Mitteilung aus der Röntgenabteilung des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Es wurde die Raumgruppe des Guanidoniumchlorids zu V_h^{15} bestimmt, das Guanidoniumion nimmt in dieser Raumgruppe Lagen ohne jegliche Symmetrie ein.

Durch eingehende Untersuchungen an peralkylierten Guanidinen hat H. Lecher¹⁾ festgestellt, daß die drei Stickstoffatome im Guanidoniumion chemisch nicht voneinander zu unterscheiden sind. Lecher nimmt aus diesem Grunde an, daß die Doppelbindung, die im Guanidin vorhanden ist, in den Guanidoniumsalzen zwischen den drei Stickstoffatomen oszilliert, nach folgendem Schema (I—III):



während W. Madelung²⁾ die Formulierung als Carboniumsalz (IV) bevorzugt. Es war deshalb nicht ohne Interesse, die Symmetrie des Guanidoniumions im Kristall zu untersuchen. Zu dieser Untersuchung wurde als möglichst einfach gebautes Salz das Guanidoniumchlorid gewählt, das nach älteren Literaturangaben³⁾ kubisch kristallisieren sollte. Diese Angaben erwiesen sich jedoch als falsch, Guanidoniumchlorid kristallisiert rhombisch und ist zudem hygroskopisch, was die Untersuchung von Einzelkristallen erheblich erschwert. Die kristallographische und röntgenographische Untersuchung ergab folgendes Resultat:

Rhombisch holoeidrisch V_h , $a:b:c = 0,842:1:1,446$

$$a = 7,76 \text{ \AA}$$

$$b = 9,22 \text{ \AA}$$

$$c = 13,06 \text{ \AA}$$

Raumgruppe V_h^{15} , 8 Moleküle im Elementarkörper.

1) H. Lecher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 4326. 1923, Lieb. Ann. **438**, 454. 1924, **445**, 64. 1925, **455**, 439. 1927. 2) Lieb. Ann. **427** 35. 1922. 3) G. Delitsch, J. pr. Ch. (2), **9**, 5. 1874.

Als Salz einer sehr starken Base bildet das Guanidoniumchlorid ohne Zweifel ein Ionengitter, es sind also 8 Cl^- und 8 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ in dem Elementarkörper unterzubringen. Für die Raumgruppe V_h^{15} ist die niedrigste Zähligkeit einer Punktlage 4 (Eigensymmetrie C_4), die in zwei Arten vorkommt. Die andere noch mögliche Punktlage ist die allgemeinste Punktlage mit 3 Freiheitsgraden und der Zähligkeit 8. Eine Verteilung auf die Symmetriezentren ist aus chemischen Gründen ausgeschlossen, weil dann zwei verschiedene Sorten von Cl^- und $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ auftreten müßten, außerdem ist die Symmetrie C_4 für das Guanidoniumion unmöglich. Es bleibt also nur noch die Anordnung in der allgemeinen Punktlage übrig. Hieraus folgt für das Guanidoniumion die Symmetrie C_1 , d. h. keine Symmetrie, wobei allerdings zu bemerken ist, daß diese niedrige Symmetrie durch eine geringe Verdrückung eines an sich hochsymmetrischen Guanidoniums hervorgerufen sein kann. Bemerkenswert ist, daß auch W. G. Burgers¹⁾ bei der Untersuchung des tetragonalen Guanidoniumcarbonats dieselbe Symmetrie für das Guanidoniumion gefunden hat.

Wegen der großen Anzahl der zu bestimmenden Parameter wurde auf eine Bestimmung der Atomlagen mittels der Intensitäten verzichtet.

Herrn Prof. Dr. G. Bredig sage ich herzlichen Dank für die Aufnahme in sein Institut, vielen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. H. Mark für das Interesse an dieser Arbeit, sowie den Herren Dr. H. Möller und Dr. R. Bloch für manch wertvollen Rat. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich dafür, daß sie mir durch ein Forschungsstipendium diese Arbeit ermöglicht hat.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung.

Technisches Guanidoniumsulfat²⁾ wurde nach G. Delitsch³⁾ in das Carbonat übergeführt und dieses durch Kristallisation aus wäßrigem Alkohol gereinigt. Das Carbonat wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet, der Rückstand im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und aus einem Gemisch von abs. Alkohol und Benzol umkristallisiert.

$\text{CH}_6\text{N}_3\text{Cl}$ ber. Cl 37,44% gef. Cl 36,84; 36,94; 36,83%.

1) Pr. Roy. Soc. **116**, 553. 1927. 2) Für die Überlassung einer größeren Menge Guanidoniumsulfat sind wir der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Leverkusen zu Dank verpflichtet. 3) J. pr. Ch. (2), **9**, 5. 1874.

2. Physikalische Eigenschaften.

Dichte: $d_4^{20} = 1,354$ (nach der Schwebemethode, Benzol+Chloroform).

Verhalten gegen Lösungsmittel: Spielend löslich in Wasser, Alkohol und Ätheralkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Ligroin. Hygroskopisch.

Wachstumshabitus: Durch langsames Abkühlen einer bei 30° gesättigten Lösung des Chlorids in abs. Alkohol + Benzol auf Zimmertemperatur entstehen klare farblose Kristalle mit den Formen $\{210\}$, $\{021\}$, $\{102\}$ und $\{111\}$, $\{210\}$ fehlt bisweilen vollkommen, andere Flächen wurden in keinem Falle beobachtet. Die Substanz hat große Neigung, Kristallskelette zu bilden, diese löschen einheitlich aus und sind Parallelverwachsungen nach der c -Achse.

Vermessung am Goniometer: Die Vermessung der Kristalle am zweikreisigen Reflexionsgoniometer gestaltete sich nicht sehr einfach, da die Substanz an der Luft Feuchtigkeit anzieht und die Kristallkanten sich dadurch rasch abrunden. Es wurde deshalb während der Vermessung ein Strom getrockneter Luft über den Kristall geblasen. Auf diese Weise gelangt es, bei raschem Arbeiten die Kristalle einigermaßen zu vermessen.

Winkeltabelle:

	beob.	ber. ¹⁾
$(210) : (\bar{2}10) =$	$134^\circ 01'$	$134^\circ 21'$
$(210) : (2\bar{1}0) =$	$46 \ 21$	$45 \ 39$
$(021) : (0\bar{2}1) =$	$140 \ 52$	$141 \ 06$
$(021) : (02\bar{1}) =$	$39 \ 20$	$38 \ 54$
$(102) : (\bar{1}02) =$	$79 \ 57$	$80 \ 07$
$(102) : (10\bar{2}) =$	—	$99 \ 53$
$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$88 \ 37$	$88 \ 16$
$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$71 \ 45$	$71 \ 47$
$(111) : (11\bar{1}) =$	$48 \ 56$	$48 \ 55$

Symmetrie: Rhombisch (aus der Symmetrie der Röntgengoniometerdiagramme), Achsenverhältnis (röntgenographisch bestimmt):

$$a:b:c = 0,842:1:1,416$$

Die Prüfung auf Piezoelektrizität nach der Methode von Giebe und Scheibe²⁾ ergab ein negatives Resultat, das mit großer Wahrscheinlichkeit die Kristallklassen C_{2v} und V ausschließt.

Umwandlung: Um auf das Vorhandensein einer zweiten Modifikation des Chlorids zu prüfen, wurde ein Tropfen einer alkoholischen Lösung

1) Aus den röntgenographischen Daten. 2) Z. Physik **33**, 335, 760, 1925. Für die Ausführung dieser Untersuchung sage ich Herrn Prof. Dr. E. Giebe meinen besten Dank.

auf einem Objektträger verdunstet. Die zurückbleibende Kristallhaut, die starke Interferenzfarben zeigte, wurde unter dem Polarisationsmikroskop bis zum Schmelzen bzw. bis zur Zersetzung der Substanz erhitzt. Umwandlung wurde nicht beobachtet.

3. Röntgeninterferenzversuche¹⁾.

a) Das Elementarparallelepiped wurde durch Drehkristallaufnahmen um die drei Achsen [100], [010] und [001] erhalten (Tabelle 1).

$$a = 7,76 \text{ \AA}$$

$$b = 9,22 \text{ \AA}$$

$$c = 13,06 \text{ \AA}$$

Daraus und mit Hilfe der Dichte und des Molekulargewichts (95,54) berechnet sich die Anzahl der Moleküle $\text{CH}_6\text{N}_3\text{Cl}$ im Elementarkörper zu

$$n = \frac{7,76 \cdot 9,22 \cdot 13,06 \cdot 10^{-24} \cdot 4,354 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{95,54} = 8,025 \approx 8$$

Die quadratische Form des Gitters lautet:

$$\sin^2 \theta = 0,009859 h^2 + 0,006984 k^2 + 0,003484 l^2.$$

Tabelle 1.

Vermessung der Drehkristallaufnahmen. $r = 32,4 \text{ mm}$. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

(Cu — K_α)

Dreh- richtung [uvw]	Schichtlinien- abstand in mm	T [uvw] in \AA	
		einzel	Mittel
[100]	$2c_1 = 13,1$	7,77	7,76
	$2c_2 = 28,1$	7,74	
	$2c_3 = 47,9$	7,77	
[010]	$2c_1 = 11,0$	9,20	9,22
	$2c_2 = 23,0$	9,21	
	$2c_3 = 37,4$	9,24	
[001]	$2e_1 = 7,7$	13,05	13,06
	$2e_2 = 13,7$	13,08	
	$2e_3 = 24,5$	13,07	
	$2e_4 = 31,7$	13,05	

1) Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden mit einer Müller-Kreuzfokusröhre mit Cu-Anode und Strahlenschutz, die dem Institut von der Firma C. H. F. Müller, Hamburg zur Verfügung gestellt wurde, ausgeführt. Betriebsdaten: 40 kV, 20—25 mA und 2,6—2,7 A Heizstrom. Die Kristalle und Pulverpräparate wurden, um der Luftfeuchtigkeit den Zutritt zu verwehren, mit Zaponlack überzogen.

Tabelle 2.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [001]—Äquator.

$(h k 0)$	$2\varphi h k 0^1)$ mm	$\sin \theta h k 0$		I
		beob.	ber.	
200	35,9	0,202	0,199	mst
210	38,8	0,218	0,216	st
220	46,5	0,260	0,260	s. st
230	58,0	0,322	0,320	mst
240	70,8	0,390	0,389	m
250	85,5	0,465	0,463	s
260	104,3	0,542	0,539	ss
440	74,5	0,409	0,406	m
620	118,1	0,619	0,619	s
020	29,6	0,167	0,167	st
040	60,6	0,336	0,334	s. st
060	93,4	0,504	0,501	m

Tabelle 3.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [001]—4. Schichtlinie.

$(h k l)$	$\xi h k l^1)$ mm	$\sin \theta h k l$		I
		beob.	ber.	
021	41,5	0,179	0,177	mst
041	23,5	0,346	0,340	m
121	13,3	0,204	0,203	st
131	18,6	0,278	0,276	mst
141	24,1	0,361	0,354	ss
161	36,8	0,521	0,515	s
211	14,8	0,225	0,223	s. st
221	17,9	0,268	0,266	ss
231	22,2	0,328	0,325	ss
241	27,2	0,396	0,393	ss
251	32,9	0,471	0,466	s
341	21,3	0,316	0,315	m
321	23,8	0,350	0,347	ss
331	27,2	0,396	0,394	s
341	31,7	0,456	0,452	s
351	36,7	0,520	0,517	ss
441	28,3	0,411	0,410	m
431	33,2	0,475	0,473	m
541	35,8	0,509	0,507	s

4) Bezeichnungen s. A. Gerstcker, H. Mller, A. Reis, Z. Krist. **66**, 372. 1928.

Tabelle 4.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [010]—Äquator.

$(h0l)$	$2\varphi_{h0l}^1)$ mm	$\sin \theta_{h0l}^1)$		I
		beob.	ber.	
004	42,6	0,239	0,236	s. st
008	87,8	0,476	0,472	m
402	27,3	0,454	0,454	ss
204	56,0	0,344	0,308	st
306	86,3	0,469	0,466	ss
408	118,3	0,620	0,617	ss
5040	156,0	0,772	0,774	s
406	67,6	0,373	0,372	m
208	95,7	0,545	0,542	m
3040	128,5	0,664	0,664	s
404	46,0	0,257	0,256	ss
408	89,4	0,484	0,482	s
302	58,0	0,322	0,320	s
200	35,7	0,204	0,199	s

b) Translations- und Raumgruppe wurden mit Röntgengoniometeraufnahmen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden mit dem Weissenberg-Böhm'schen Röntgengoniometer [001]-Äquator, [001]-1. Schichtlinie und [010]-Äquator aufgenommen (Tabelle 2—4). Aus den Tabellen 2—4 ergeben sich folgende Auslöschungsgesetze:

1. $(0kl)$ für k ungerade
2. $(h0l)$ für l ungerade
3. $(h k 0)$ für h ungerade
4. $(00l)$ nur in 4. Ordnungen.

Da ferner (hkl) für $(h+k)$ oder $(h+l)$ oder $(k+l)$ oder $(h+k+l)$ ungerade nicht ausgelöscht ist, ist Γ'_o , Γ''_o und Γ'''_o ausgeschlossen, es liegt deshalb das einfach primitive rhombische Translationsgitter Γ_o vor.

Zur Ermittlung der Raumgruppe wurde die Tabelle von H. Mark²⁾ benutzt. Die ersten drei Auslöschungsgesetze werden nur von der Raumgruppe $V_h^{15\ 3)}$ gefordert, das vierte Auslöschungsgesetz tritt in keiner rhom-

1) S. Anmerkung 1, S. 307. 2) H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, S. 387 u. ff.

3) Nimmt man an, daß die Auslöschungsgesetze ganz oder teilweise durch die Atomlagen bedingt sind, so sind noch C_{21}^1 , C_{21}^2 , C_{21}^4 , C_{21}^3 , C_{21}^8 , V^1 , V^2 , V^3 , V^4 , V_h^1 , V_h^{15} und V_h^{14} möglich, aber wenig wahrscheinlich, das Ergebnis der piezoelektrischen Untersuchung schließt zudem die Kristallklassen C_{21} und V aus.

bischen Raumgruppe mit einfach primitivem Translationsgitter auf, muß also in der speziellen Anordnung der Atome begründet sein. V_h^{15} ist auch in bester Übereinstimmung mit dem Fehlen von Piezoelektrizität.

Zur Kontrolle der aufgestellten quadratischen Form wurde noch eine Debye-Scherrer-Aufnahme hergestellt, die gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte ergab (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Ausmessung der Debye-Scherrer-Aufnahme. Marksche Präzisionskamera, $r = 57,2$ mm, $\lambda = 1,54$ Å ($Cu - K_\alpha$).

<i>I</i>	<i>d</i> in mm	θ°	$\sin \theta$		Ind.
			beob.	ber.	
ss	31,6?	7,90	0,1374	0,1436	111
s	39,3	9,83	0,1706	0,1671	020
m	40,8	10,20	0,1774	0,1754	112
				0,1773	021
ss	46,4	11,53	0,1999	0,1986	200
s	47,0	11,75	0,2037	0,2032	121
				0,2046	022
ss	49,8	12,45	0,2156	0,2155	210
ss	50,6	12,65	0,2190	0,2194	113
st	51,8	12,95	0,2242	0,2234	211
ss	52,8	13,20	0,2283	0,2274	122
s	54,6	13,65	0,2360	0,2360	004
s	59,4	14,78	0,2552	0,2561	104
st	60,4	15,03	0,2593	0,2595	220
ss	63,5	15,88	0,2737	0,2760	131
m	64,6	16,15	0,2782	0,2789	213
ss	66,3	16,58	0,2854	0,2852	222
m	67,3	16,83	0,2895	0,2892	024
ss	70,6	17,65	0,3033	0,3058	124
s	71,9	17,98	0,3088	0,3084	204

Eingegangen den 23. Oktober 1930.

Salzsäure als Ätzmittel für Bleiglanz¹⁾.

Von

Eugen Stoicovici in Cluj (Klausenburg), Rumänien, z. Zt. in Berlin.

(Mit 4 Textfigur und 6 Figuren auf 4 Tafel.)

Für Bleiglanz, eines der im Anschliff bei Beobachtungen im reflektierten Licht leicht zu diagnostizierenden Erzminerale, bedarf es in den meisten Fällen zum Zweck der Bestimmung kaum einer Ätzung, wohl aber einer Strukturätzung. Bietet er doch auf Grund seiner schon bei gew. Temperaturen und Drucken merklichen Translations- und Biegefähigkeit²⁾, zu der für höhere $P - T$ -Bereiche reichliche Möglichkeiten von Zwillingsbildung durch einfache Schiebungen kommen³⁾, in seinen natürlichen Aggregaten ein besonders reiches und interessantes Studienmaterial für metamorphe Strukturen dar. Die Aufgabe, eine solche Strukturätzung am Bleiglanz zu erzeugen, konnte bis jetzt kaum als befriedigend gelöst angesehen werden.

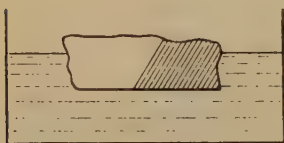


Fig. 1.

Sowohl konzentrierte als auch verdünnte Salpetersäure erwiesen sich als ungeeignet. Desgleichen wird Salzsäure von H. Schneiderhöhn⁴⁾ ganz allgemein als für diesen Zweck unbrauchbar bezeichnet.

Der verschieden schlechte Ausfall einer Ätzung mittels des gleichen Ätzmittels, also etwa einer Salzsäure gleicher Konzentration, an Bleiglanz verschiedener Fundorte brachte früh den Gedanken, daß die Paragenese mit verschiedenen anderen Erzen daran schuld sei. In der Tat, da die sulfidischen Erze metallisch leitend sind, entsteht, wie dies die Fig. 1 in schematischem Profil für den einfachsten Fall zweier in einem Anschliff vereinigter Erze darstellen soll, in einer Elektrolytätzlösung eine kurz geschlossene Kette; auf Grund einer Potentialdifferenz treten bei dem beabsichtigten chemischen Angriff der Lösung elektrolytische Neben-

1) Inhaltlich freundlicherweise bereits vorgetragen von Herrn Privatdozenten Dr. H. Seifert in der Sitzung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Ortsgruppe Berlin, am 19. Juli 1930. 2) Vgl. u. a. O. Mügge, N. Jb. Min. 1898, I, 423.

3) H. Seifert, ibid. Beil.-Bd. (A), 57 665, 1928. 4) H. Schneiderhöhn, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen. Berlin 1922.

wirkungen auf, deren genauer stofflicher Ablauf wohl überall noch recht ungeklärt ist. Solche Erfahrungen und Überlegungen führten wohl auf die Idee, durch den Vorgang der Elektrolyse selbst in geeigneter Anordnung eine »Ätzwirkung« zu erzielen. In diesem Sinne hat H. Schneiderhöhn, l. c., verdünnte Salzsäure (1:4) in Vorschlag gebracht, wobei gediegen Kupfer neben Bleiglanz als Elektrode benutzt wurde und den Strom ein kleines Trockenelement (für Taschenlampen, mit etwa 4 Volt) lieferte. Diese Methode scheint sich wie bei mir bisher allgemein nicht gut bewährt zu haben. Anders ist auch angesichts der zahlreichen untersuchten Fundorte die von H. Schneiderhöhn, l. c., gemachte Angabe, daß Zwillinglamellen und Zonarstruktur nicht beobachtet wurden, nicht zu verstehen. Ich habe gefunden, daß man auch bei reinem Bleiglanz im Anschliff infolge ungleichmäßiger Stromdichte nicht einmal eine einheitliche Wirkung erhält und daß es zudem unmöglich ist, den auf Bleiglanz als Anode durch Chlor in statu nascendi nach



entstehenden Schwefelbelag, der neben dem ausgeschiedenen Bleichlorid das Strukturbild stört, genügend gut zu entfernen.

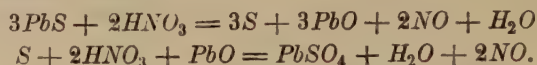
Weniger beachtet scheinen einige andere, von R. W. van der Veen¹⁾ angegebene Ätzmittel geblieben zu sein. Nach den dort beigegebenen Tafelbildern scheinen sie z. T. gute Ergebnisse zu zeitigen. Es handelt sich (außer wieder um HCl) um Bromwasserstoffsäure und um eine Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung. Ich habe diese kostspieligeren und für das Arbeiten unangenehmeren Mittel nicht eingehender nachgeprüft, da nähere Angaben über die Konzentration der angewendeten Lösungen nicht gemacht sind, deren Bedeutung gerade in der vorliegenden Arbeit heraustreten soll²⁾.

Ein auf Anregung von H. Schneiderhöhn von W. Fackert³⁾ ausgearbeitetes neues Ätzmittel hat sich bei uns nicht bewährt⁴⁾. Es handelt sich um alkoholische Salpetersäure eng begrenzter Konzentration mit 75—85% konz. HNO_3 ($d = 1,2$) und möglichst wasserfreiem Alkohol; durch Potentialmessungen nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode wurden diese Konzentrationen als solche bestimmt, wo die geringsten elektrolytischen Nebenwirkungen infolge sehr geringer Potential-

1) R. W. van der Veen, *Minerography and ore-deposition*, Haag 1925.

2) Nach freundlichen Mitteilungen an Herrn Dr. Seifert verwendet Herr Prof. Ramdohr HBr seit Jahren mit einigermaßen gutem Erfolg; in einer bevorstehenden Publikation wird Herr Dr. Ehrenberg auf diesen Punkt eingehen und in einem Sinn darüber berichten, der meinen Ergebnissen mit HCl entspricht. 3) W. Fackert, Dissert. Freiburg i. Br. 1929. 4) Eine freundliche Mitteilung von Herrn D. Ehrenberg an Herrn Dr. Seifert besagt das Gleiche.

differenzen auftreten. Fackert hat sich über die Art der Einwirkung auf den Bleiglanz nicht klar ausgesprochen. Der Alkohol soll angeblich nur als Verdünnungsmittel statt Wasser wirken. Man bekommt zunächst störende Beschläge, indem offenbar die Salpetersäure oxydierend auf den Bleiglanz einwirkt nach



Anscheinend wirkt aber die Salpetersäure auch oxydierend oder vielleicht veresternd auf den Alkohol unter Entwicklung schädlicher Gase. Das Ätzmittel ist zudem nicht ungefährlich, wenn die angegebenen Konzentrationen nicht sehr genau eingehalten werden.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß die einfache Chlorwasserstoffsäure in wäßriger Lösung ein geeignetes Ätzmittel abgibt, wenn nur bestimmte Konzentrationsbedingungen erfüllt werden.

Die Ätzung von Bleiglanz durch Salzsäure geschieht wesentlich nach



Eine gute Strukturätzung wird gelingen, wenn das sich niederschlagende Bleichlorid entfernt werden kann, am besten während des Prozesses selbst. Nun ist längst bekannt, daß $PbCl_2$ zur Komplexbildung neigt¹⁾. Während Hinzufügung geringer Mengen von HCl zu einer gesättigten $PbCl_2$ -Lösung entsprechend dem Massenwirkungsgesetz durch Zurückdrängung der Dissoziation eine Löslichkeitsverminderung, somit Ausfällung bewirkt, tritt in konzentrierter HCl -Lösung eine Löslichkeitserhöhung auf, indem hier der Einfluß der Komplexbildung überwiegt. Eine Lösung von $PbCl_2$ in konzentrierter Salzsäure wird daher auch nicht von Schwefelwasserstoff gefällt; erst nach Zusatz von Wasser scheidet sich PbS ab. Die Löslichkeit von $PbCl_2$, in Abhängigkeit von der Konzentration der HCl dargestellt, durchschreitet demgemäß ein Minimum bei mittleren Konzentrationen, wie die folgende Tabelle nach A. Ditte²⁾ lehrt.

Nach den Untersuchungen von von Ende ist unter den gebildeten Komplexen das Ion $[PbCl_4]''$ vorherrschend.

Nach diesen Erfahrungen ist zu erwarten, daß eine Salzsäure von einer Konzentration von mindestens 10% zu einer befriedigenden Strukturätzung von Bleiglanz führen kann. Ich fand eine optimale Wirkung bei einer solchen von etwa 17% HCl , die leicht herzustellen ist, indem man 7 cm³ einer Salzsäure mit $d = 1,19$ mit 10 cm³ destilliertem Wasser

1) Vgl. R. Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie III, 2, 648 ff. Leipzig 1909.

2) A. Ditte, Compt. rend 92, 748. 1884. Vgl. auch C. L. von Ende, Z. anorg. Ch. 26, 429. 1904.

Tabelle

Löslichkeit von $PbCl_2$ in wäßriger HCl -Lösung verschiedener Konzentration, nach A. Ditte.

g HCl in 1000g Wasser	g $PbCl_2$ in 1000g Lösung				
	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°
0	8,0	44,8	47,0	24,0	34,0
56	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
100	4,2	4,4	3,2	5,5	12,0
480	2,4	4,8	7,2	9,8	49,8
249	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
345	44,9	44,4	49,0	24,0	38,0
460	29,8	30,0 (bei 47°)	—	—	—

mischt. Es dürfte kein Zufall sein, daß die für unseren Zweck besonders günstige Konzentration viel näher dem unteren Ende des in diesem Sinne wirksamen Konzentrationsbereiches liegt. Daß nicht ohne weiteres mit zunehmender Konzentration der HCl trotz gesteigerter Komplexbildung die Wirkung für eine gute Strukturätzung besser wird, kann ich nur so erklären, daß der chemische Angriff allmählich zu heftig wird und die zweite Reaktionsgeschwindigkeit, die der Komplexbildung, gegenüber der ersten in ein Mißverhältnis gerät derart, daß die gebildeten $PbCl_2$ -Mengen nicht schnell genug abgeführt werden können, und daß dann auch andere Nebenreaktionen leichter Platz greifen. Jedenfalls erhält man bei höheren als der genannten HCl -Konzentration zunehmend braune, das Strukturbild des Anschliffs zudeckende Beschläge¹⁾.

Als Ätzzeit für die angegebene Konzentration möchte ich etwa 40 Sekunden empfehlen. Doch konnte ohne Schaden für einen guten Erfolg die untere Grenze bis zu 15 Sekunden und die obere bis zu 2 Minuten hinausgeschoben werden; es hängt dies naturgemäß von der dargebotenen Struktur und der Paragenese ab. Doch muß sogleich betont werden, daß die Paragenese einen guten Erfolg der Ätzung bei geeignet gewählter Zeit nicht verhindert. — Die geätzten Anschliffe erscheinen zwar u. d. M. öfters schwach gelblich gefärbt — schwache Beschläge infolge Nebenreaktionen können anscheinend nicht ganz verhindert werden; vielleicht handelt es sich z. T. dabei auch um rein optische Effekte an der ange- rauhten, geätzten Oberfläche. Jedoch erscheinen die Anschliffe nach dem

1) Daß die Konzentration der ätzenden Säure bedeutungsvoll für die Erzeugung einer guten Ätzung von Bleiglanz ist, bewiesen schon die in anderer Weise und zu anderen Zwecken angestellten Untersuchungen von F. Becke, Tscherma's Mitt. 6, 237. 1883.

Ätzen makroskopisch und u. d. Lupe noch blank und sauber bei genügend vorsichtigem und sauberem Arbeiten während und nach dem Ätzprozeß beim Trocknen. Als notwendig erachte ich dazu ein ständiges Rühren der Ätzlösung, damit stets frische Lösung das $PbCl_2$ zur Komplexbildung verarbeiten kann.

Auf der Tafel 3 sind einige mikrophotographische Aufnahmen geätzter Anschliffe wiedergegeben. Die beigegebene Erklärung zeigt, daß die verschiedensten feinen und groben, primären und sekundären deformierten Aggregate in gleicher Weise befriedigend ihre Struktur enthüllen.

Um das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zusammenzufassen, so dürften diese Mikrophotos erweisen, daß in der Salzsäure von der angegebenen Konzentration ein geeignetes Ätzmittel empfohlen werden kann, das gegenüber anderen vorher genannten durch seine Einfachheit, Billigkeit und Ungefährlichkeit den Vorzug verdient.

Es ist mir eine angenehme Pflicht und ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. A. Johnsen für die mir während meines Aufenthalts in Berlin in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft und für die Überlassung des Materials und der Mittel für meine Untersuchungen aufs wärmste zu danken. Vor allem bin ich Herrn Privatdozenten Dr. H. Seifert für die Anregung zu denselben und für mannigfache Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Ich danke ferner Herrn cand. phil. S. von Gliszczynski für freundliche Hilfeleistung.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut und
Museum der Universität, im September 1930.

Eingegangen den 8. Nov. 1930.

Tafelerklärung.

Fig. 1. Bleiglanz, fast || (100), Grube Junge hohe Birke, Freiberg (Sa.), mit Zwillinglamellen nach {441}, außer an ihren Spaltausbrüchen erkennbar an den haarfeinen, stufig, zackig bis krummlinig verlaufenden Zwillingsnähten. Vergr. 93 \times .

Fig. 2. Feinkörniger Bleiglanz, Fundort unbekannt. Vergr. 95 \times .

Fig. 3. Bleiglanz, mittelkörniges Aggregat, Klausthal, alte Halden, mit Zwillinglamellen nach (441) und schwachen Biegsdeformationen. Vergr. 95 \times .

Fig. 4. Striemiger Bleiglanz, Grube Sta. Eufemia, Prov. Cordoba, Argent., mit linsig, flatschig ausgewalzten und tordierten Kristallen. Vergr. 95 \times .

Fig. 5. Bleischweif, Bockwiese (Harz), feinkörnig, rekristallisiert. Vergr. 95 \times .

Fig. 6. Bleiglanz mit Zonarbau, Schnitt beliebig, Bleiberg (Kärnten). Vergr. 95 \times .

Drehbare Kompensatoren aus Kombinationsplatten doppelbrechender Kristalle.

Von

A. Ehringhaus in Göttingen.

(Mit 4 Textfigur.)

Bei den üblichen Drehkompensatoren zur Messung des Gangunterschiedes von doppelbrechenden Stoffen im parallelen polarisierten Licht, meistens zwischen gekreuzten Nikols, wird die Kompensation des Gangunterschiedes mit Hilfe einer planparallelen Platte eines optisch einachsigen Kristalles ausgeführt, bei welcher das Licht in der Nullstellung die Richtung der optischen Achse durchläuft. Das Anwachsen der Gangunterschiede wird dabei durch Neigen der Platten um eine in ihrer Ebene und 45 Grad zu den Nikolhauptschnitten liegenden Gerade erreicht. Die Richtung der Lichtfortpflanzung nimmt hierdurch in der Platte wachsende Neigungen zur optischen Achse an, und der Gangunterschied steigt infolgedessen entsprechend den Gesetzen der Lichtfortpflanzung in optisch-einachsigen Kristallen ebenfalls an. In dem Drehkompensator nach W. W. Nikitin¹⁾ dient eine etwa 0,070 mm dicke, ungefähr 25 Grad geneigt zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte, in demjenigen nach M. Berek²⁾ eine etwa 0,4 mm dicke, senkrecht zur optischen Achse liegende Kalkspatplatte als kompensierendes Mittel.

Im folgenden sei gezeigt, daß ein zu genauen Messungen von Gangunterschieden der genannten Art brauchbarer Drehkompensator sich auch aus zwei übereinander liegenden planparallelen Platten eines optisch-einachsigen Kristalles herstellen läßt, welche parallel zur optischen Achse geschnitten und in Subtraktionsstellung zueinander angeordnet sind. Der Gangunterschied Null kann, wie ohne weiteres verständlich, dadurch erzielt werden, daß die Gangunterschiede der beiden Einzelplatten gleich groß gemacht werden. Schneidet man sie aus demselben Kristall, so müssen sie also gleiche Dicke haben.

1) W. W. Nikitin, Z. Krist. **47**, 378—379. 1910.
1913, 388—396; 427—433; 464—470; 580—582.

2) M. Berek, Ctrbl. Min.

Eine in der angegebenen Weise aufgebaute Kombinationsplatte zeigt bei senkrecht durchgehendem Licht zwischen gekreuzten Nikols Dunkelheit, auch wenn die Einzelplatten sich nicht in Auslöschungsstellung befinden. Mit Rücksicht auf die folgenden mathematischen Betrachtungen wollen wir die Kombinationsplatte so orientieren, daß die beiden senkrecht zueinander liegenden optischen Achsen in Diagonalstellung zu den Schwingungsebenen der Nikols stehen. Dreht man die Platte um die eine optische Achse, in Fig. 4 sei dies die senkrecht zur Papierebene stehende Achse der oberen Platte 1, so ändert sich die Richtung der Lichtfortpflanzung in der zugehörigen Teilplatte, in der Figur also in 1, in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse. In der zweiten Teilplatte, in Fig. 4, Platte 2, findet diese Änderung dagegen in der Ebene der optischen Achse statt. In beiden Einzelplatten ergibt sich hierbei eine

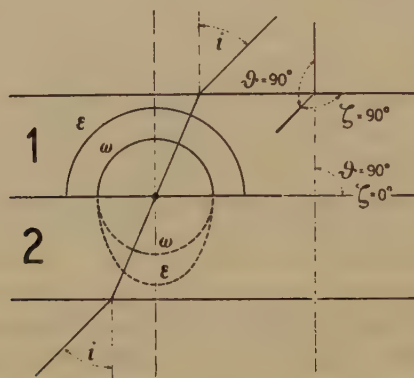


Fig. 4.

Änderung des Gangunterschiedes. In Platte 1 nimmt der Gangunterschied zu, und zwar nur infolge der Vergrößerung der von der Lichtwelle durchlaufenen Kristallschicht, da die Doppelbrechung selbst in allen Richtungen senkrecht zur optischen Achse konstant bleibt. In der zweiten Platte überlagert sich der Zunahme des Gangunterschiedes aus der Verlängerung der Schichtdicke eine Verminderung, welche durch die Abnahme der Stärke der Doppelbrechung in der Ebene der optischen Achse hervorgerufen wird. Die bei senkrechtem Durchgang des Lichtes vorhandene Gleichheit des Gangunterschiedes wird also bei schiefem Durchtritt gestört. Der Gangunterschied der Platte 1 überwiegt um so mehr, je schräger das Licht durch die Kombinationsplatte geht. Im ganzen findet eine Zunahme des Gangunterschiedes statt, und dementsprechend beobachtet man im weißen Licht die ansteigenden Ordnungen der Interferenzfarben doppelbrechender Kristalle. In der Figur ist im Innern des

Kristalles nur die ordentliche Wellennormale gezeichnet. Die außerordentlichen würden einen kleinen Richtungsunterschied gegeneinander aufweisen.

Zur Ableitung einer genauen Formel für die Berechnung des Gangunterschiedes in geneigter Lage der Kombinationsplatte gehen wir aus von dem allgemeinen Brechungsgesetz für optisch einachsige Kristalle, welches den Brechungswinkel r darstellt als Funktion des Einfallswinkels i , der Hauptlichtgeschwindigkeiten o und e , des Brechungsexponenten n des Außenmittels und der Richtung der Lichtfortpflanzung im Kristall, gegeben durch r selbst und die beiden Winkel ϑ = Winkel zwischen optischer Achse und Einfallslot und ζ = Azimut der Einfallsebene in bezug auf den Hauptschnitt der Grenzebene¹⁾.

$$\{o^2 n^2 \sin^2 i - 1\} \operatorname{tg}^2 r + o^2 n^2 \sin^2 i \{C_0 \operatorname{tg}^2 r + 2 C_1 \operatorname{tg} r + C_2\} = 0. \quad (1)$$

Hierin ist:

$$C_0 = n^2 \sin^2 i [e^2 + (o^2 - e^2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \zeta] - 1,$$

$$C_1 = n^2 (o^2 - e^2) \sin^2 i \cos \zeta \sin \vartheta \cos \vartheta,$$

$$C_2 = n^2 (o^2 \cos^2 \vartheta + e^2 \sin^2 \vartheta) \sin^2 i.$$

Den Brechungswinkel r_0 der ordentlichen Wellennormalen erhalten wir, indem wir den ersten Faktor gleich Null setzen zu:

$$\sin r_0 = o n \sin i; \quad \text{da } o = \frac{1}{\omega}, \quad \sin r_0 = \frac{n}{\omega} \sin i. \quad (2)$$

Der Brechungswinkel der außerordentlichen Wellennormale ergibt sich durch Nullsetzen des zweiten Faktors. In Platte 1 ist $\vartheta = 90^\circ$, $\zeta = 90^\circ$. Unter Berücksichtigung dieser Werte wird der zweite Faktor gleich

$$(n^2 e^2 \sin^2 i - 1) \operatorname{tg}^2 r_{e1} + n^2 e^2 \sin^2 i = 0.$$

Da für die numerische Berechnung die auf Luft bezogenen Brechungsexponenten benutzt werden, so können wir $n = 1$ setzen. Indem wir ferner statt der Geschwindigkeit den Brechungsexponenten einführen, erhalten wir mit $e = \frac{1}{\epsilon}$:

$$\operatorname{tg} r_{e1} = \pm \sin i \sqrt{\frac{1}{\epsilon^2 - \sin^2 i}}. \quad (3)$$

In Platte 2 ist $\vartheta = 90^\circ$ und $\zeta = 0^\circ$. Der zweite Faktor wird dann:

$$(n^2 o^2 \sin^2 i - 1) \operatorname{tg}^2 r_{e2} + n^2 e^2 \sin^2 i = 0$$

$$n = 1, \quad o = \frac{1}{\omega},$$

$$\operatorname{tg} r_{e2} = \pm \frac{\omega}{\epsilon} \sin i \sqrt{\frac{1}{\omega^2 - \sin^2 i}}. \quad (4)$$

1) F. Pockels, Lehrbuch der Krystalloptik. Leipzig und Berlin 1906. S. 401.

Die beiden Gleichungen 3 und 4 lassen sich in folgende umformen:

$$\frac{\cos r_{e1}}{\sin r_{e1}} = \pm \frac{\sqrt{\epsilon^2 - \sin^2 i}}{\sin i} \quad (3a)$$

$$\frac{\cos r_{e2}}{\sin r_{e2}} = \pm \frac{\epsilon}{\omega} \frac{\sqrt{\omega^2 - \sin^2 i}}{\sin i} \quad (4a)$$

Für den in Wellenlängen ausgedrückten Gangunterschied I' der beiden zueinander parallelen Wellennormalen, welche infolge der Doppelbrechung nach dem Austritt aus einer planparallelen Kristallplatte von der Dicke d aus einer unter dem Winkel i gegen die Plattennormale einfallenden Wellennormalen entstehen, gilt die Formel¹⁾:

$$I' = \frac{d}{\lambda} \sin i \frac{\sin(r_e - r_o)}{\sin r_e \sin r_o} \quad (5)$$

λ ist die Wellenlänge in der Luft, r_e der Brechungswinkel der außerordentlichen und r_o derjenigen der ordentlichen Wellennormalen in der Platte.

Setzen wir $d_1 = d_2 = d$, so erhalten wir für die Differenz der Gangunterschiede unserer beiden übereinander liegenden Kristallplatten 1 und 2:

$$I'_1 - I'_2 = \frac{d}{\lambda} \sin i \left(\frac{\sin r_{e1} \cos r_o}{\sin r_{e1} \sin r_o} - \frac{\cos r_{e1} \sin r_o}{\sin r_{e1} \sin r_o} - \frac{\sin r_{e2} \cos r_o}{\sin r_{e2} \cos r_o} + \frac{\cos r_{e2} \sin r_o}{\sin r_{e2} \sin r_o} \right)$$

Mit Berücksichtigung der beiden Formeln 3a und 4a erhalten wir hieraus für die Differenz der Gangunterschiede:

$$\Delta I' = \frac{d}{\lambda} \left(\frac{\epsilon}{\omega} \sqrt{\omega^2 - \sin^2 i} - \sqrt{\epsilon^2 - \sin^2 i} \right) \quad (6)$$

Diese Formel ist für die Berechnung des bei einem bestimmten Neigungswinkel i gegen die Plattennormale im Lichte der Wellenlänge λ auftretenden Gangunterschiedes geeignet. Um schnell einen Überblick über die Eigenschaften unserer Kombinationsplatte zu bekommen, ist es vorteilhafter, die Gleichung nach $\sin i$ aufzulösen. Setzen wir dann $\Delta I'$ der Reihe nach gleich 1, 2, 3 . . . usw., so erhalten wir die Neigungswinkel i_1, i_2, i_3 usw., bei welchen der Gangunterschied ein ganzes Vielfache der benutzten Wellenlänge wird. Bei diesen Neigungen zeigt sich in Richtung der austretenden Wellennormalen je ein dunkles Kurvenstück, welches einen Teil einer Hauptkurve gleichen Gangunterschiedes darstellt. Mit Rücksicht auf die praktische Anwendung wollen wir nur die positiven Quadratwurzeln berücksichtigen. Wir erhalten dann folgende Auflösung:

1) F. Pockels, l. c. S. 231.

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2}{\lambda^2} \varepsilon^2 - \frac{d^2}{\lambda^2} \frac{\varepsilon^2}{\omega^2} \sin^2 i + \frac{d^2}{\lambda^2} \varepsilon^2 - \frac{d^2}{\lambda^2} \sin^2 i - (\Delta I)^2 = \\
& = 2 \frac{d^2}{\lambda^2} \sqrt{\varepsilon^2 \omega^2 - (\varepsilon^2 + \omega^2) \sin^2 i + \sin^4 i} \\
& 2 \frac{d^2}{\lambda^2} \varepsilon^2 - \frac{d^2}{\lambda^2} \sin^2 i \left(\frac{\varepsilon^2}{\omega^2} + 1 \right) = \dots \\
& 4 \frac{d^4}{\lambda^4} \varepsilon^4 - 4 \frac{d^4}{\lambda^4} \varepsilon^2 \left(\frac{\varepsilon^2}{\omega^2} + 1 \right) \sin^2 i - 4 \frac{d^2}{\lambda^2} \varepsilon^2 (\Delta I)^2 + \frac{d^4}{\lambda^4} \left(\frac{\varepsilon^2}{\omega^2} + 1 \right)^2 \sin^4 i + \\
& + 2 \frac{d^2}{\lambda^2} (\Delta I)^2 \left(\frac{\varepsilon^2}{\omega^2} + 1 \right) \sin^2 i + (\Delta I)^4 \\
& = 4 \frac{d^4}{\lambda^4} \varepsilon^4 - 4 \frac{d^4}{\lambda^4} \frac{\varepsilon^2}{\omega^2} (\varepsilon^2 + \omega^2) \sin^2 i + 4 \frac{d^4}{\lambda^4} \frac{\varepsilon^2}{\omega^2} \sin^4 i. \\
& \frac{d^4}{\lambda^4} \left(\frac{\varepsilon^2}{\omega^2} - \omega^2 \right)^2 \sin^4 i + 2 \frac{d^2}{\lambda^2} (\Delta I)^2 \left(\frac{\varepsilon^2 + \omega^2}{\omega^2} \right) \sin^2 i = \frac{(\Delta I)^2}{\lambda^2} [4 d^2 \varepsilon^2 - (\Delta I)^2 \lambda^2] \\
& \sin^4 i + 2 \frac{\lambda^2}{d^2} (\Delta I)^2 \frac{\omega^2 (\varepsilon^2 + \omega^2)}{(\varepsilon^2 - \omega^2)^2} \sin^2 i = \\
& = \frac{\lambda^2 (\Delta I)^2 \omega^4}{d^4 (\varepsilon^2 - \omega^2)^4} (\varepsilon^2 - \omega^2)^2 [4 d^2 \varepsilon^2 - \lambda^2 (\Delta I)^2] + \lambda^2 (\Delta I)^2 (\varepsilon^2 + \omega^2)^2. \\
& \sin i = \\
& \frac{\omega}{d(\varepsilon^2 - \omega^2)} \sqrt{-\lambda^2 (\Delta I)^2 (\varepsilon^2 + \omega^2) + 2 \lambda \varepsilon \Delta I \sqrt{d^2 (\varepsilon^2 - \omega^2)^2 + \lambda^2 (\Delta I)^2 \omega^2}}. \quad (7)
\end{aligned}$$

Nach der so erhaltenen Formel für i ist die Abhängigkeit der Gangunterschiede von dem Neigungswinkel für eine 2 mm dicke Kombinationsplatte aus Quarz im Natriumlicht berechnet worden. Die Platte besteht

Tabelle 4.

Abhängigkeit zwischen Einfallswinkel und Gangunterschied einer Natriumlicht-Welle für eine Kombinationsplatte aus Quarz, bestehend aus zwei je 1 mm dicken Einzelplatten,
 || zur optischen Achse, in Subtraktionsstellung.

ΔI	$i_{\text{berechnet}}$	$\Delta i_{\text{berechnet}}$	i_{gemessen}
4	22° 46' 15"		22° 47'
2	32 35 24	9° 49' 9"	32 38
3	40 28 38	7 53 44	40 35
4	47 32 00	7 3 22	47 40
5	54 45 39	6 43 39	54 44
6	61 3 46	6 48 7	61 43
7	68 30 30	7 26 44	68 34

also aus zwei je 1 mm dicken Einzelplatten, parallel zur optischen Achse, welche in Subtraktionsstellung übereinander liegen. Tabelle 4 enthält die errechneten Winkel i für die Gangunterschiede $\Delta F = 1$ bis 7. Zur Prüfung der Formel 7 wurden die gleichen Winkel i an einer auf $\pm 0,002$ mm in der Dicke genau geschliffenen Quarzkombinationsplatte im Achsenwinkelapparat bei Beleuchtung mit Natriumlicht gemessen. Diese in Tabelle 4 unter i_{gemessen} aufgeführten Werte stimmen im Mittel auf 4 Minuten, also innerhalb der zu erzielenden Meßgenauigkeit, mit den berechneten überein.

Bildet man die Differenzen der aufeinanderfolgenden Neigungswinkel, unter Δi in Tabelle 4, so zeigt sich, daß diese anfangs abnehmen, nach Erreichung eines Minimums dann aber sehr merklich wieder anwachsen. Dieses Verhalten unterscheidet sich völlig von dem der entsprechenden Differenzen bis zu ähnlichen Ordnungszahlen bei senkrecht zur Achse geschnittenen Kompensatorplatten aus einachsigen Kristallen, da hier die Differenzen dauernd abnehmen. Im Gegensatz zu den letzten Platten nimmt also bei unserer Kombinationsplatte aus Quarz die Meßgenauigkeit mit ansteigender Ordnungszahl des Gangunterschiedes nur bis zur fünften Ordnung etwa ein wenig ab, und steigt dann bei höheren Ordnungen wieder an. Guter optisch-reiner Quarz ist für Licht von den Wellenlängen 185 bis 7000 $\mu\mu$ durchlässig. Eine aus ihm hergestellte Kompensatorplatte läßt sich demnach in einem sehr ausgedehnten Wellenbereich verwenden.

Bei der gewählten, verhältnismäßig großen Dicke und bei den sehr günstigen schleiftechnischen Eigenschaften des Quarzes läßt sich die Dicke der Einzelplatten und damit auch der Kombination sehr genau einhalten. Da die erforderlichen kleinen Quarzstücke in optisch guter Qualität zu haben sind, so können auch die verschiedenen Kompensatorplatten mit recht genau gleich großen Gangunterschieden hergestellt werden. Infolgedessen ist es möglich und lohnend, eine Tafel herauszugeben, welche für bestimmte Spektrallinien die zueinander gehörenden Werte von Drehungswinkeln und Gangunterschiede in dichter Folge enthält. Außer einer einfachen Interpolation für Zwischenwerte ist dem Benutzer dann jede Rechnung erspart.

In Verbindung mit der genannten Tafel ist der angegebene Drehkompensator aus Quarz¹⁾ ein bequemes Hilfsmittel zur Bestimmung der relativen Dispersion der Doppelbrechung $N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C}$ einer Kristallplatte. Es gilt $\frac{I'D}{I'F - I'C} = \frac{d \cdot \Delta D}{d(\Delta F - \Delta C)}$. Die Dicke der betreffenden Kristallplatte braucht also nicht bekannt zu sein. Da Licht mit den

1) D.R.G.M. angemeldet.

Wellenlängen der *C*-, *D*- und *F*-Linie auch sonst für optische Messungen häufig benutzt wird, ist zunächst die Herausgabe einer Tafel für diese drei Wellenlängen beabsichtigt.

Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß die hier behandelten Kombinationsplatten auch aus Einzelplatten mit verschiedener relativer Dispersion der Doppelbrechung zusammengesetzt werden können. Hierdurch besteht die Möglichkeit, unter Berücksichtigung der a. a. O.¹⁾ mitgeteilten Erörterungen, Kombinationsplatten für Drehkompensatoren mit sehr verschiedenen relativen Dispersionen der Doppelbrechung herzustellen. Die relative Dispersion der Doppelbrechung des Quarzes ist, wie früher²⁾ berechnet, in den Richtungen von 10 bis 90 Grad Neigung zur optischen Achse auf weniger als 0,2% konstant. Der Wert *N* kann also für die hier berechnete Kombinationsplatte aus Quarz ebenfalls als sehr konstant angesehen werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Konstruktionsprinzip für einen drehbaren Kompensator angegeben. Die Kompensatorplatte wird aus zwei Platten parallel zur optischen Achse eines optisch-einachsigen Kristalles aufgebaut, die in Subtraktionsstellung zueinander liegen. Für die Abhängigkeit des Gangunterschiedes von der Neigung der Platte zur Einfallsrichtung des Lichtes wird eine Formel abgeleitet. Mit dieser wird eine Kombinationsplatte aus zwei je 4 mm dicken Einzelquarzplatten als Beispiel durchgerechnet. Die Platte zeigt sowohl hinsichtlich der mit ihr zu erzielenden Meßgenauigkeit als auch ihrer Brauchbarkeit für einen sehr ausgedehnten Spektralbereich ein recht günstiges Verhalten. Die rechnerischen Ergebnisse werden durch Messungen bestätigt. In Verbindung mit einer Funktionstafel zur Entnahme des Gangunterschiedes in den Wellenlängen der *C*-, *D*- und *F*-Linie für jeden abgelesenen Neigungswinkel ist ein Drehkompensator mit dieser Platte ein einfaches Hilfsmittel zur Bestimmung der relativen Dispersion der Doppelbrechung.

Göttingen im Oktober 1930.

Eingegangen den 8. Nov. 1930.

1) A. Ehringhaus, Z. Krist. **75**, 486—489. 1930. 2) A. Ehringhaus, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **48**, 602, Tabelle 23 a. 1920.

Die Kristallstruktur von Koppit.

Von

E. Brandenberger in Zürich.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Bestimmung der Kristallstruktur des Koppits wurde an Kristallen aus dem bekannten Vorkommen im kontaktmetamorphen Scheelinger Kalk des Kaiserstuhls durchgeführt. Es standen hierzu Oktaeder mit Kanten bis zu 3 mm zur Verfügung¹⁾.

§1. Bestimmung der Laue-Symmetrie, der Elementarperioden und des Basisinhalts.

Laue-Aufnahmen nach (111), wozu sich nach dieser Fläche tafelig verzerrte Kristalle eigneten, ergaben Diagramme von der Symmetrie C_{3v} , so daß die Laue-Gruppe O_h vorliegen muß. Wenn die Form (111) wirklich als Oktaeder gelten darf, was bei der gleichmäßigen Flächenbeschaffenheit eine sehr wahrscheinliche Annahme ist, verbleiben als mögliche Kristallklassen allein O_h und O .

Drehaufnahmen um die Richtungen $[100]$, $[110]$ und $[111]$ ergaben das Parameterverhältnis $P_{100} : P_{110} : P_{111} = 1 : \frac{1}{2} \sqrt{2} : \sqrt{3}$. Die Streuzentren müssen daher in allseitig flächenzentrierten Gittern angeordnet sein. Die präzise Bestimmung der Größe des Elementarwürfels erfolgte durch Pulveraufnahmen mit $NaCl$ als Eichsubstanz. Die Auswertung eines Filmes mit Cr -Strahlung enthält Tabelle 1. Die Kante hat demnach die Länge $a = 10,37 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Dasselbe Resultat ergab sich durch Extrapolation von Koppit-Pulveraufnahmen nach $2\theta = \pi$.

Die Bestimmung des materiellen Inhalts der Basis erforderte eine neue chemische Analyse des Koppits, da die vorhandenen Daten unvollständig und unsicher sind²⁾. Das Resultat einer solchen, welche von Herrn Professor Jakob in entgegenkommender Weise am gleichen Material ausgeführt wurde, das für die Pulverdiagramme Verwendung fand, enthält Tabelle 2. Anschließend an die analytischen Daten sind die Anzahlen

1) Siehe C. Hintze, Handb. d. Mineralogie, I, 404. Dort die weitere Literatur.
Das Untersuchungsmaterial verdanke ich den Herren Dr. Spitz und Dr. Schinzinger von der Badischen Geologischen Landesanstalt in Freiburg i. Br.

2) C. Hintze, l. c. und C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie, Bd. 4, 254.

Tabelle 1.
Koppit + NaCl (Cr-Strahlung).

2d mm	NaCl		Koppit			
	(hkl)	2θ	0	$\lambda_{\frac{1}{2}} \cdot \sin^2\theta = \Sigma h^2 \frac{1}{a^2}$		(hkl)
22,0	—	—	11° 00'	0,0278	3 · 0,00929	114 α
40,8	—	—	20 24	0,1122	12 · 0,00935	222 β
43,0	—	—	21 30	0,4027	11 · 0,00933	311 α
44,9	—	—	22 27	0,1115	12 · 0,00930	222 α
48,0	200 α	48° 02'	—	—	—	—
52,2	—	—	26 07	0,1482	16 · 0,00928	400 α
63,1	220 β	—	31 35	0,2534	27 · 0,00936	333 β
70,4 ¹⁾	220 α	70 18	35 12	0,2535	27 · 0,00937	333 α
						440 β
76,8	—	—	38 29	0,2962	32 · 0,00926	440 α
83,2	—	—	41 42	0,4087	44 · 0,00929	622 β
89,4	222 α	89 40	—	—	—	—
93,7	—	—	46 59	0,4089	44 · 0,00929	622 α
99,2	—	49 47	49 47	0,4460	48 · 0,00930	444 α
103,4	—	—	51 54	0,4736	51 · 0,00929	551 α
						711 α
108,5	400 α	109 02	—	—	—	—
115,0	—	—	57 46	0,5472	59 · 0,00929	553 α
—	—	—	—	—	—	713 α
121,5	—	—	61 03	0,7073	76 · 0,00931	662 β
123,1	—	—	61 52	0,5947	64 · 0,00929	800 α
126,4	—	—	63 32	0,7410	80 · 0,00927	840 β
130,4	420 α	131 06	—	—	—	—
146,2	—	—	73 35	0,7043	76 · 0,00927	662 α

$$\text{Mittleres } \frac{1}{a^2} = 0,00930$$

$$a = 10,37 \pm 0,01 \text{ \AA.}$$

$$\lambda_{\alpha} = 2,287 \text{ \AA.}, \lambda_{\beta} = 2,081 \text{ \AA.}$$

Präparat: Pulver auf Glasfaden, Durchmesser 0,6 mm. Exposition: $4h \times 6 \text{ mA.}$

der Atome der verschiedenen Sorten im Elementarwürfel angeführt, wobei der Dichtewert $4,56^2$) verwendet wurde, den eine Nachprüfung bestätigt hatte. Der Elementarwürfel enthält demnach 32 Metallatome und 56 Anionen; stöchiometrische Beziehungen innerhalb der Kationen oder Anionen lassen sich nicht erkennen. Der Betrachtung wird daher die Gesamtheit der 32 Metallatome und jene der 56 Anionen zunächst zu Grunde gelegt.

1) Die Linie ist wegen der nicht vollkommenen Koinzidenz von $220\alpha \text{ NaCl}$ und $333\alpha + 440\beta$, Koppit verwaschen. 2) S. Anmerkung 1, S. 322.

Tabelle 2.

Chemische Analyse des Koppits. Analytiker: J. Jakob.

	Gew. %	Mol. %	Anzahl Metallatome	Anzahl Anionen
<i>CaO</i>	45,88	36,80	8,72	8,72
<i>MnO</i>	0,04	0,04	0,005	0,005
<i>MgO</i>	0,27	0,90	0,24	0,24
<i>Fe₂O₃</i>	9,73	7,89	3,78	5,67
<i>Ce₂O₃</i>	8,45	2,83	4,53	2,295
<i>La₂O₃</i>	4,68	0,69	0,32	0,48
<i>TiO₂</i>	0,75	4,22	0,20	0,58
<i>ZrO₂</i>	0,64	0,52	0,45	0,30
<i>Nb₂O₅</i>	56,43	24,50	43,02	32,55
<i>Ta₂O₅</i>	0,45	0,05	0,02	0,05
<i>Na₂O</i>	2,89	6,06	2,88	4,44
<i>K₂O</i>	4,64	2,28	4,02	0,54
<i>H₂O⁺</i>	4,09	7,86		2,48
<i>H₂O⁻</i>	0,00	0,00		0,00
<i>F₂</i>	4,53	8,39		4,86
Σ	100,84			
$-O=F_2$	0,65			— 0,93
			Σ 34,94	Σ 56,22

§ 2. Auslöschungen, Raumsystem, Aussagen über die Basiskoordinaten.

Die Drehaufnahmen zeigen mit großer Deutlichkeit, daß der halben Würfelkante der Charakter einer Pseudoperiode zukommen muß; dabei bleibt es zunächst dahin gestellt, ob eine vollständige oder nur teilweise Besetzung der Gitter von $\frac{1}{2}$ -Maschenvolumen vorliegt.

Die Reflexe (*hkl*) mit lauter geraden Indizes zeigen hinsichtlich dem Modul 4 sehr charakteristische Intensitäten, nämlich:

Reflexe (*xxx*): (222), (226), (266), (666), (40,22), (40,62), . . . sind alle mit starker Intensität vorhanden.

Reflexe (*vvv*): (400), (440), (444), (800), (840), (844), (880), (42,00), . . . sind mit starker oder mittlerer Intensität vertreten.

Reflexe (*xzv*): (220), (224), (228), (260), (264), (268), (660), (664), (668), (40,20), . . . sind ausgelöscht oder nur mit schwacher Intensität vorhanden.

Reflexe (*xvv*): (200), (240), (244), (600), (640), (644), (40,00), (40,40), . . . sind sämtliche ausgelöscht.

Diese Auslöschungen (neben denjenigen der allseitigen Flächenzentrierung) sind mit folgenden Raumsystemen O_h und O vereinbar: O_h^1 , O_h^4 , O_h^5 und O_h^7 sowie O^1 , O^2 , O^3 , O^4 , O^6 und O^7 . Die nach (hkl) integrale Auslöschung der Reflexionen (zvv) ist folgenden kubischen Gitterkomplexen eigen¹⁾:

I. Diamantgitterkomplex $[[0\ 0\ 0 \mid \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$

Ausgelöscht (xxx) und (zvv) .

II. Flächenzentriertes Gitter von $\frac{1}{2}$ -Kantenlänge

$$[[0\ 0\ 0 \mid \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0 \mid \frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4} \mid 0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$$

Ausgelöscht (xxv) und (zvv) .

III. Gitter von $\frac{1}{4}$ -Kantenlänge

$$[[0\ 0\ 0 \mid \pm\frac{1}{4}\ 0\ 0 \mid \pm\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0 \mid \pm\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0 \mid \pm\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4} \mid \pm\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4} \mid \bigcirc]]$$

Ausgelöscht (xxx) , (xxv) und (zvv) .

Diese Gitterkomplexe gehen als Komplexgerüst in die folgenden Punktlagen ein, so daß dieselben Träger der geforderten Auslöschungen sind:

in O_h^7 : I. für die Punktlagen $[xy\ 0]$; darunter sind 192-, 96-, 48- und 8-Punktner.

II. für die Punktlagen $[x\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8}]$; darunter sind 96-, 32- und 16-Punktner.

III. für die Punktlagen $[\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ 0]$ und $[\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{4}]$, beide von der Zähligkeit 96.

in O_h^5 : I. für die Komposition²⁾ der Punktlagen $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0]$ (24c) und $[0\ 0\ \frac{1}{4}]$ (24a) und $[0\ 0\ 0]$ (4b), $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ (4c) und $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$ (8e).

II. für die Komposition der Punktlagen $[0\ 0\ 0]$ (4b), $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ (4c) und $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0]$ (24a); $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$ (8e) und $[0\ 0\ \frac{1}{4}]$ (24a).

III. für die Punktlagen $[\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8}]$ und $[\frac{3}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}]$, beides 32-Punktner.

Aus dieser Zusammenstellung bemerkt man, daß in O_h^5 sich kein Punkthaufen aus 56 Massenteilchen aufbauen läßt, der die Auslöschungen (zvv) erzeugen kann. In O_h^7 (das somit allein zu diskutieren ist²⁾) liegen die Möglichkeiten der Lokalisierung folgend:

32 Metallatome in den beiden 16-Punkttern II oder in dem 32-Punktner II.

56 Anionen in einem 48- und 8-Punktner I, oder in dem 32-Punktner II, einem 16-Punktner II und einem 8-Punktner I. Die letztere Möglichkeit

1) Die hier gegebene Diskussion stützt sich auf die in Ausarbeitung befindlichen Tabellen: Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln kubischer Raumsysteme. 2) Siehe E. Brandenberger, Auswahlregeln, erzeugende Operationen und zugehörige Punktmannigfaltigkeiten der Kristallstrukturen. Z. Krist. 76, 4. 1930.

ist jedoch wegen der Metallatome, die entweder beide 16-Punktner oder den 32-Punktner notwendig besetzen müssen, ausgeschlossen.

Es läßt sich somit eindeutig nachweisen, daß folgende Punktlagen besetzt sind:

Metallatome (16b) + (16c) oder (32b, speziell $\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}$)

Anionen (48c) + (8f) oder (48c) + (8g).

Der Entscheid unter diesen Möglichkeiten sowie die Bestimmung des Parameters x in der Punktlage (48c) = $[[x \ 0 \ 0]]$ muß die Betrachtung der Intensitäten liefern. Indessen gilt unabhängig davon, welche Möglichkeit

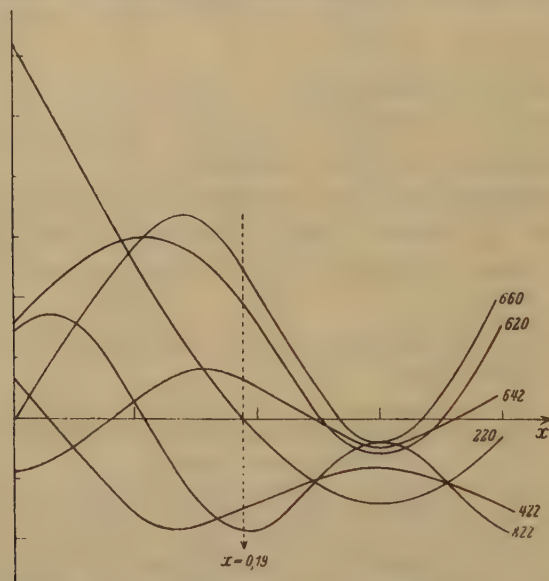


Fig. 4. Strukturfaktoren für die Reflexionen (xzv) als Funktion des Parameters x .

realisiert ist, daß die Reflexionen (xxx) durch Beugung an den Metallatomen allein, die Reflexionen (xzv) durch Beugung an den Anionen allein zustande kommen. Die Betrachtung der Reflexe (220), (224), (620), (624), (660), (664), . . . erlaubt daher eine Bestimmung des Parameters x . Die Strukturamplitude für die Reflexe (xzv) hat die Form:

$$S_{xzv} = 8 \cdot [F_{F,O} + F_O (\cos 2\pi xh + \dots)].$$

F_F , F_O Streuvermögen der F- und O-Atome. Die F-Atome werden in die 8-zählige Punktlage aufgenommen.

Fig. 4 gibt die Intensitäten für die einfachen Reflexionen (xzv) als Funktion des Parameters x . Die Reflexe (xzv) waren in den Pulveraufnahmen mit Ausnahme von (660) + (822) wegen ihrer geringen Inten-

sität nicht zu bemerken; auf Drehaufnahmen hingegen waren (224), (620), (822) zu beobachten. Eine Aufnahme um [100] (Fig. 2) ergab die Intensitäten gemäß der Ungleichung

$$J_{620} < J_{422} \text{ und } J_{822} < J_{660}.$$

Trotz ausgiebiger Belichtung war von (220) bei keiner Aufnahme eine Andeutung zu finden. Für den Parameterwert $x = 0,49$ muß $J_{220} = 0$ werden.

Für die übrigen Reflexe (zzv) ergeben sich dann von Null verschiedene Intensitäten; ein Vergleich mit dem Experiment ist jedoch ohne Kenntnis der Absorption nicht angezeigt, zumal die Äquatorreflexe wegen der Oktaederform des Kristalls im allgemeinen gegenüber den Reflexen der übrigen Schichtlinien stark benachteiligt sind.

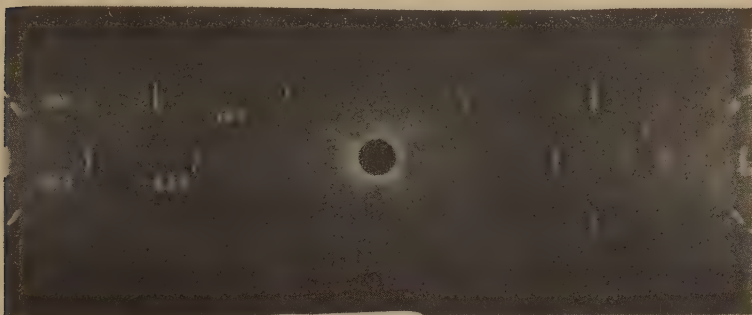


Fig. 2. Drehaufnahme II [100]. Koppitoktaeder, mittlere Kante $\cong 1$ mm. Cr-Strahlung, 40 kV, 4440 mAmin, Kameraradius = 29,5 mm. Die reinen Anionenreflexe (620), (660) und (224), (228) sind beziffert.

Die Intensität der Reflexion (hkl) im Pulverdiagramm ist gegeben durch den Ausdruck

$$J = \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta} \cdot f \cdot |S|^2,$$

worin f die Häufigkeitszahl und S den Strukturfaktor bedeutet. Nach den oben gemachten Annahmen hat S die Form:

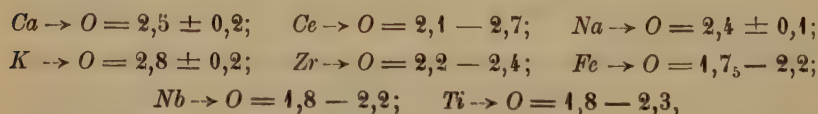
$$S = \left[\{ e^{\pi i z h} \cdot F_F + F_O (\cos 2x \cdot 0,49h + \bigcirc) \} \cdot [1 + e^{\pi i z h}] + \right. \\ \left. + e^{\pi i z h} \{ F_{Nb, Fe} + e^{\pi i z h} \cdot F_{Ca, Na, Cl} \} [1 + e^{\pi i (h+k)} + \right. \\ \left. + e^{\pi i (k+l)} + e^{\pi i (h+k+l)}] \right] (1 + e^{\pi i (h+k)}) \cdot (1 + e^{\pi i (k+l)}).$$

Die F' -Werte (Atomfaktoren) wurden den Arbeiten von W. L. Bragg und J. West¹⁾, H. R. von Gaertner²⁾, entnommen. Für *Ce* wurden die Werte gemäß den Angaben in der Bragg-Westschen Arbeit berechnet³⁾. Es wurden die Werte der Tabelle 3 gefunden.

Tabelle 3.

$\sin \theta/\lambda$	F'_{Ce}	$\sin \theta/\lambda$	F'_{Ce}
0,0	58,0	0,6	27,5
0,1	53,8	0,7	24,8
0,2	46,5	0,8	22,4
0,3	40,0	0,9	20,2 ₅
0,4	34,6	1,0	18,3 ₅
0,5	30,6		

Mit dem Wert $x = 0,49$ ergibt die Betrachtung der Intensitäten der übrigen Reflexe folgendes: Eine Besetzung der Punktlage (8f) durch Anionen läßt sich ausschließen, da sie auf Widersprüche führen müßte, welche innerhalb der visuellen Intensitätsschätzung zum Ausdruck kommen würden. Ebenfalls läßt sich an Hand der beobachteten Intensitäten die an sich schon unwahrscheinliche Annahme einer statistischen Verteilung der 32 Metallatome auf die Punktlage (32b) verwerfen, so daß die ausführliche Berechnung der Intensitäten für den Fall einer Basisgruppe aus den Gitterkomplexen (16b), (16c), (18c) und (8g) durchzuführen ist. Die Auflösung der 32 Metallatome auf die beiden 16-Punktnr ergibt sich durch Betrachtung der Abstandsverhältnisse der verschiedenen Metallatomsorten gegen Sauerstoff. Einer Zusammenstellung von P. Niggli⁴⁾ zufolge lauten die Abstandswerte für die wesentlich auftretenden Metallatome in Å:



so daß offenbar *Ca*, *Ce*, *La*, *Na*, *K* und *Nb*, *Fe* in ihrem Verhalten gegenüber Sauerstoff zwei deutlich sich unterscheidende Gruppen bilden.

Dieser Zusammenfassung entspricht die chemische Formel $(Ca, Ce, Na, K)_2 (Nb, Fe)_2 O_6 (O, OH, F')$, welche zum Verbindungstyp $R'_2 R''_2 O_7$ zu rechnen ist. Die derart formulierte Einheit ist im Elementarwürfel achtmal enthalten.

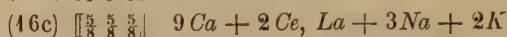
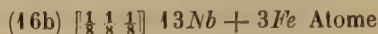
1) W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **69**, 437. 2) H. R. von Gaertner, N. Jb. Min. Beil.-Bd. (A) **61**, 4. 1930. 3) Bragg und West, l. c. 436. 4) P. Niggli, Stereochemie der Kristallverbindungen IV, Z. Krist. **76**, 235. 1930.

Tabelle 4.

Beobachtete und berechnete Intensitäten für Koppitdiagramme.

(hkl)	θ für CuK_{α}	Beobachtete Intensität			Für CuK_{α} ber. Intensität 10-5
		<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	
444	7° 23'	mst	mst	mst	96
220	42 08	—	—	—	0
344	14 15	m	m	m	80
222	44 54	stst	stst	stst	670
400	47 46	mst	mst	mst	435
334	18 52	—	—	—	4,4
422	24 49	—	—	—	6,0
333 } 544 }	22 44	m	m	ms	65
440	24 50	st	st	st	324
534	26 04	s	s	s	45
620	28 00	—	—	—	5,0
533	29 07	s	s	ss	46
622	29 29	st	st	st	272
444	30 56	mst	m	m	74
744 } 554 }	32 00	m	s	ss	20
642	33 44	—	—	—	0,7
734 } 553 }	34 45	mst	s	ss	22
800	36 25	mst	ms	s	40
733	37 24	—	—	—	0,6
822 } 660 }	39 02	ms	ss	ss	4,5
555 } 754 }	39 59	s	ss	—	5,2
662	40 48	stst	st	m	406
840	41 35	stst	st	m	83
944 } 357 }	42 34		s	ss?	7,5
664	44 07		—	—	0,5
934	45 04		s	ss	8,8
844	46 38		stst	stst	92
744 } 933 }	47 27		ss	—	4,8
755 }					
10.2.0 } 862 }	49 44		—	—	0,7

Die Summen der in Tabelle 2 verzeichneten Atomanzahlen betragen zwar nicht genau 46, sondern 47,09 und 44,86. Die Intensitäten sind daher für folgende 46-Punktner berechnet worden:



Das Resultat der Berechnung ist in Tabelle 4 enthalten, in welcher die beobachteten Intensitäten für Aufnahmen mit der K_{α} -Strahlung von *Cr*, *Fe* und *Cu* mitgeteilt sind. Beim Vergleich beobachteter und berechneter Intensität ist darauf zu achten, daß die Absorption sich zuungunsten der Reflexionen mit kleinem $\sin \theta$ auswirkt, ein Vergleich von Intensitäten daher nur über kleine Bereiche erfolgen darf. Daraus erklären sich auch die Differenzen in den beobachteten Intensitäten für ein und denselben Reflex bei verschiedener Strahlung, indem die Beobachtung durch Wechsel der Wellenlänge in ein anderes θ -Intervall gerückt wird.

§ 3. Nachbarschaftsbilder und stereochemische Diskussion der Struktur.

Die abgeleitete Basisgruppe besitzt um die Kationen folgende Nachbarschaftsbilder:

Nb bzw. *Fe*:

Um ein *Nb(Fe)*-Atom liegen 6 *O*-Atome im Abstände 4,95 Å.

6 *Ca*-Atome im Abstände 3,63 Å.

Ca bzw. *Ce* oder *Na*:

Um ein *Ca(Ce oder Na)* liegen 2 *O(F)*-Atome im Abstände 2,26 Å.

6 *O*-Atome im Abstände 2,65 Å.

6 *Nb*-Atome im Abstände 3,63 Å.

Die Abstandsverhältnisse *Nb* \rightarrow *O* und *Ca* \rightarrow *O* sind derart, daß sich die Koppitstruktur einer aufgelösten Koordinationsstruktur nähert, indem die Anionen sich nicht ausgesprochen um die Zentralatome *Nb*, *Fe* gruppieren, sondern nach den gemeinsamen Wirkungsbereichen der Metallatome tendieren. Die Koppitstruktur ist daher zur zweiten Hauptgruppe anorganischer Verbindungen im Sinne der Nigglichschen Betrachtung¹⁾ zu rechnen, deren Bau weitgehend durch das Anionengerüst charakterisiert ist. Es fragt sich, von welchem Idealbauplan sich dasselbe ableitet, und in welcher Weise das Einfügen der Metallatome auf das Gitter der Anionen einen deformierenden Einfluß ausübt. Den Idealbauplan des Anionengerüsts

1) P. Niggli, Stereochemie der Kristallverbindungen III, Z. Krist. **75**, 502. 1930.

erhält man offenbar durch Verschieben der Anionen in jene Punktlagen, in welchen sie von den verschiedenen Metallatomen gleiche Abstände besitzen. Im Falle der Koppitstruktur erreicht man dies, wenn man die Punktlage (8g) unverändert beibehält, der Punktlage (48c) jedoch den Parameterwert 0,25 erteilt. Die Gesamtheit der Anionen besetzt dann die 56 Gitterpunkte, welche man im Gitter von $1/64$ -Maschenvolumen durch Entfernen der 8 Punkte

$$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$$

erhält.

Dann ist jedes Metallatom von Anionen im gleichen Abstand umgeben, nämlich jedes *Ca*-Atom von acht, jedes *Nb*-Atom von sechs solchen im Abstand $\frac{1}{8}\sqrt{3} \cdot a = 2,26\text{ \AA}$. Dabei bilden die acht Anionen um die *Ca*-Atome einen Würfel von $\frac{1}{4}$ -Kantenlänge, während die sechs Anionen um

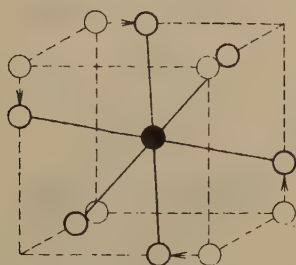


Fig. 3a.

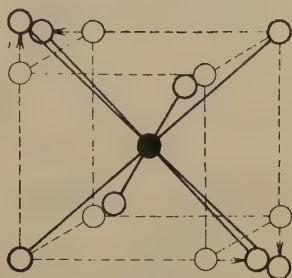


Fig. 3b.

Fig. 3. Darstellung der Deformation des idealen Anionengerüsts in der Umgebung der *Nb*-, *Fe*-Atome (Fig. 3a) und in derjenigen der *Ca*-, *Ce*-, *Na* . . .-Atome (Fig. 3b).

die *Nb*-Atome wie die Ecken der Kombination von Rhomboeder und Basispinakoid um deren Schwerpunkt gruppiert sind. Die Figuren 3 und 4 zeigen, welche Deformationen dieses idealisierte Anionengerüst in das der Koppitstruktur eigene überführen. Die Verschiebung der Anionen erfolgt im Sinne einer Anpassung an die individuellen Bindungsabstände der einzelnen Metallatome. Die dünn gezeichneten Kreise geben die Lagen im Idealfall, die stark gezeichneten jene in der Koppitstruktur wieder. Diese Deformation (und damit die Größe des Parameters x) wird vom Charakter der Kationen abhängen und sollte bei ähnlichen Metallatomen (ähnlich hinsichtlich ihrer Abstände gegen *O*) in beiden 16-Punktern dem Werte Null zustreben.

Die Struktur des Koppits ist mit der Struktur der Pyrochlore, welche im Verlaufe dieser Untersuchung von H. R. von Gaertner¹⁾ bestimmt

1) H. R. von Gaertner, N. Jb. Min. Beil.-Bd. (A) **61**, 4. 1930. — Siehe auch F. Machatschki, Z. Krist. **73**, 459. 1930, wo für Atopit derselbe Strukturtyp nachgewiesen wird.

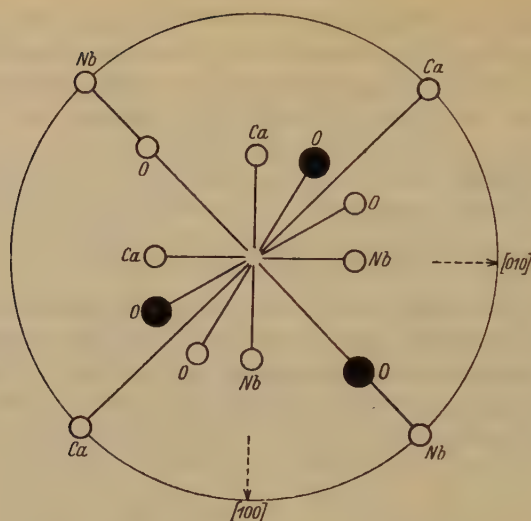


Fig. 4 a.

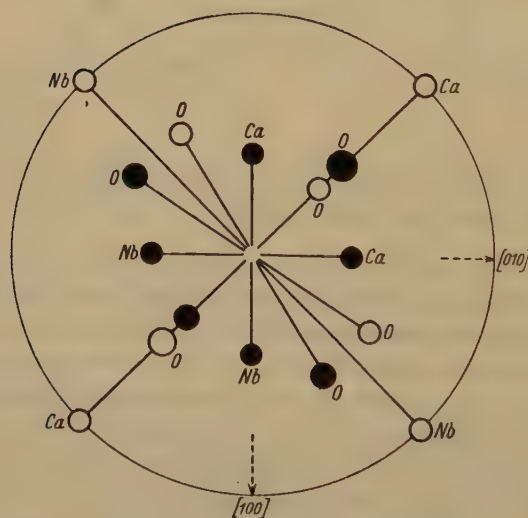


Fig. 4 b.

Fig. 4. Stereographische Projektion der Nachbarschaftsbilder (siehe S. 330). Die Atome sind durch die chemischen Symbole kenntlich gemacht. Leere Kreise oben, volle Kreise unten. Fig. 4a: Nb-, Fe-Atom, Fig. 4b: Ca-, Ce-, Na...-Atom.

worden ist, identisch. Die Gitterkonstante des Koppits liegt praktisch gleich wie die des künstlichen Pyrochlores von Holmquist ($10,37$ gegenüber $10,376 \pm 0,018 \text{ \AA}$). In gewissem Sinne muß die selbständige Mineral-

art Koppit fallen gelassen werden, indem sich Koppit strukturell als ein *Fe-Nb*-Pyrochlor erweist. Daß eine solche Substitution der *Nb*-Atome im idealisierten Pyrochlormolekül $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ die Stabilität des Gitters nicht

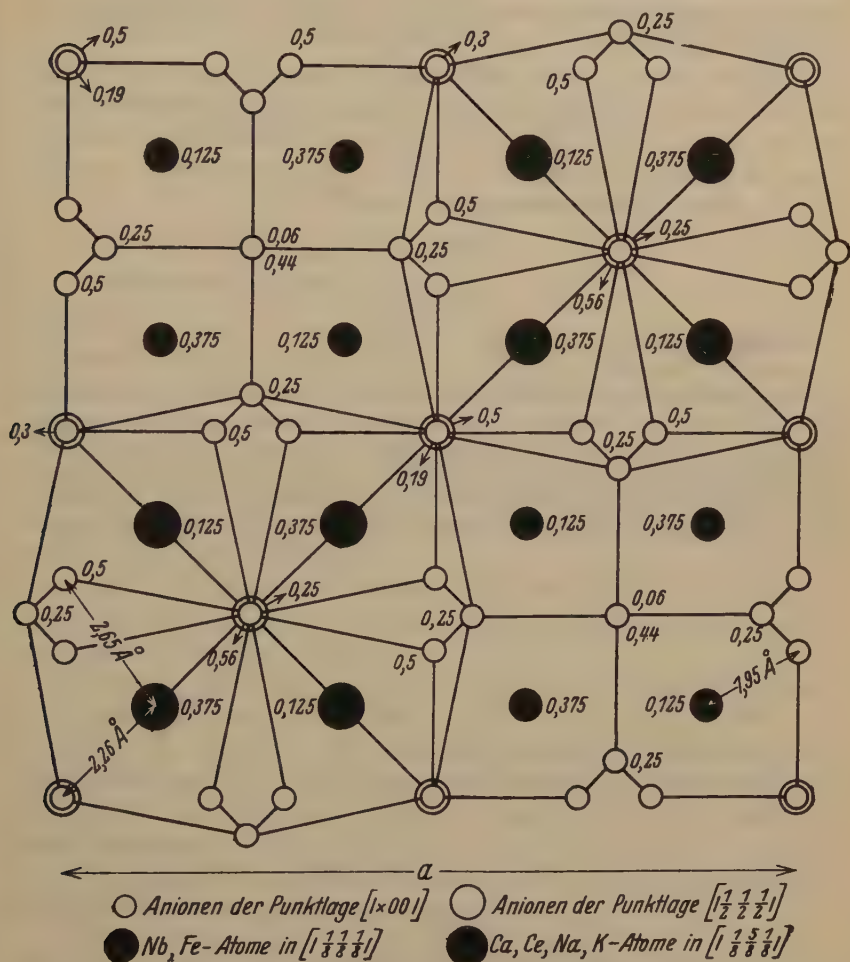


Fig. 5. Projektion der Koppitstruktur auf (100). Es sind nur die Atome im Raume zwischen den Ebenen $(100)_0$ und $(100)_{\frac{1}{2}}$ eingetragen. Die Verbindungslinien deuten die Gruppierung der Anionen um die Metallatome an. Beigeschriebene Zahlen = *x*-Koordinaten; *x* = 0 wurde weggelassen.

berührt, steht mit den neueren Erfahrungen über Mischkristallbildung vollständig im Einklang. Gewisse Differenzen in den beobachteten Intensitäten sind (neben Absorptionseffekten) in Anbetracht der starken Ver-

schiedenheit der Metaliatome in den durch von Gaertner untersuchten Pyrochloren und im Koppit durchaus zu erwarten. Der allgemeine Intensitätsverlauf zeigt jedoch eine vollkommene Übereinstimmung¹⁾, so daß auch die Parameterbestimmung für die Punktlage (48c) weitgehend übereinstimmt (von Gaertner findet rund $\frac{1}{3}$).

Herrn Professor J. Jakob danke ich für die Anfertigung der Koppitanalyse, die den Gang der Strukturuntersuchung sehr gefördert hat; Herr Professor Niggli hat der Arbeit seine besondere Unterstützung angedeihen lassen, insbesondere dadurch, daß er mir Einblick in seine neuen stereochemischen Arbeiten gab.

Zürich, Mineralogisches Institut der
Eidg. Techn. Hochschule, Oktober 1930.

Eingegangen den 5. November 1930.

1) Herr Professor V. M. Goldschmidt hatte die Freundlichkeit, mir einen Originalfilm zum Vergleich der Intensitäten der Pyrochlorpulveraufnahmen mit den Koppitdiagrammen zur Verfügung zu stellen. Der auffallendste Unterschied betraf die Linie (222), welche bei Koppit die stärkste, bei Pyrochlor die dritt oder viert stärkste Linie ist. Sodann war auf den Koppitaufnahmen (444) sehr deutlich wahrzunehmen. Herrn Professor Goldschmidt spreche ich für sein Entgegenkommen meinen besten Dank aus.

Systematik und Volumengesetze der gleichflächigen Polyeder.

Ein Beitrag zur Kristallgeometrie.

Von

H. zur Strassen in Frankfurt a. M.

(Mit 2 Textfiguren.)

Einleitung.

Die Theorie der gleichflächigen Polyeder — d. h. der von lauter kongruenten oder symmetrisch gleichen Vielecken begrenzten Körper — ist ausführlich bereits von Hess¹⁾ und von v. Fedorow²⁾ abgehandelt worden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Darstellung der gleichflächigen Polyeder durch vektorielle Symbolik gegeben, die eine besonders zweckmäßige Beschreibung der Formeneigenschaften ermöglicht. Insbesondere kann gezeigt werden,

1. daß die vektorielle Darstellung zwangsläufig zu einer übersichtlichen und anschaulichen Systematik der gleichflächigen Polyeder und damit der Kristallformen führt;

2. daß die prägnanteste Zusammenfassung aller zur Charakterisierung einer Form notwendigen Größen in ihrer Volumformel enthalten ist.

Die Arbeit besteht aus zwei Teilen, in denen die beiden Formentypen von gleichflächigen Polyedern: Holoeder und Hemieder, besprochen werden. Unser Begriff des Holoeders deckt sich dabei nicht ganz mit der üblichen Definition.

Von den höchst symmetrischen Formen, den regulären Holoedern, nimmt unsere Betrachtung ihren Ausgang.

I. Teil. Die holoedrischen Formen.

1. Haupt- und Fundamentalsektor.

Alle Polyeder, die auf ein System von mehreren gleichen m -zähligen Achsen zu beziehen sind, bezeichnen wir als regulär, die m -zähligen Achsen als Hauptachsen.

1) E. Hess, Einleitung in die Lehre von der Kugelteilung, Leipzig 1883. — Siehe auch M. Brückner, Vielecke und Vielfache, Leipzig 1900. 2) E. v. Fedorow, Referat über »Elemente der Gestaltenlehre« in Z. Krist. **21**, 679. 1893.

Ist jede Achse¹⁾ die Schnittgerade von Symmetrieebenen, so ist das Polyeder ein reguläres Holoeder; die Ebenen nennen wir Hauptsymmetrieebenen (HSE.), den durch drei benachbarte Hauptachsen und zugehörige HSE. bestimmten Teil des Holoeders einen Hauptsektor.

Mathematische Formulierung. Die Hauptsektoren eines Holoeders sind untereinander kongruent. Wir greifen einen davon heraus und bezeichnen seine Hauptachsen der Größe und Richtung nach mit

$$a_1, a_2, a_3.$$

Das reziproke Achsentripel

$$\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{A}_3$$

stellt die Normalen der zugehörigen HSE. dar. Die Größe der reziproken Vektoren \mathfrak{A}_i wird definiert durch

$$(1) \quad \mathfrak{A}_i = \frac{[a_j a_k]}{V} \quad i, j, k = 1, 2, 3 \text{ in zyklischer Vertauschung}$$

wo

$$(2) \quad V = a_i [a_j a_k] = \{a_1 a_2 a_3\}^2$$

das Volumen des über den Achsen errichteten Parallelepipeds bedeutet. Aus dieser Definition folgt

$$(3) \quad \mathfrak{A}_i a_i = 1, \quad \{\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_3\} = \frac{1}{\{a_1 a_2 a_3\}} = \frac{1}{V}.$$

Der Winkel zweier HSE. sei

$$(4) \quad \varphi = \frac{2\pi}{m} = \pi - (\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2),$$

der Winkel zweier Hauptachsen

$$\psi = (a_1, a_2).$$

Zwischen φ und ψ besteht die Beziehung

$$(5) \quad \cos \psi = \frac{\cos \varphi}{1 - \cos \varphi}.$$

Bei Kenntnis dieser Winkel und des Absolutwertes der Achsen $|a| = a$ läßt sich das Volumprodukt V auswerten:

$$(6) \quad V = \{a_1 a_2 a_3\} = a^3 \sin^2 \psi \sin \varphi.$$

Der Hauptsektor ist selbst noch ein symmetrisches Gebilde, das weitere Symmetrieelemente bedingt; und zwar

Nebensymmetrieebenen (NSE.): $\mathfrak{A}_i - \mathfrak{A}_k^3) \quad i, k = 1, 2, 3$

Nebenachsen: zweizählige: $a_i + a_k \quad i \neq k$

dreizählige: $a_1 + a_2 + a_3.$

1) Auch die weiter unten behandelten Nebenachsen. 2) Hier benutzte vektorielle Symbolik: Skalares Produkt: ab oder (ab) ; Vektorprodukt: $[ab]$; Volumprodukt: $\{abc\}$; Absolutwert: $|a|$. 3) Wir bezeichnen mit dem Symbol eines reziproken Vektors gleichzeitig den Vektor und die darauf senkrecht stehende Fläche.

Die NSE. halbieren die Winkel der HSE. Sind die Hauptachsen ungeradzählig, so sind die HSE. eines Hauptsektors die NSE. der benachbarten Sektoren; HSE. und NSE. sind gleichwertig. Für gerades m sind HSE. und NSE. ungleichwertig.

Die derart gebildeten Sektoren enthalten in sich keine Symmetrieelemente mehr. Sie sind also die kleinsten kongruenten bzw. symmetrisch gleichen Bausteine, aus denen das Polyeder zusammengesetzt ist.

Wir greifen den Sektor mit den

$$(7) \quad \begin{array}{l} \text{Achsenrichtungen: } a_1, a_1 + a_2, a_1 + a_2 + a_3 \\ \text{und den Ebenen: } \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2, \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3, \mathfrak{U}_3 \end{array}$$

heraus und nennen ihn Fundamentalsektor (F.-S.).

Die beiden Vektorentripel $a_1, a_1 + a_2, a_1 + a_2 + a_3$ und $\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2, \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3, \mathfrak{U}_3$ sind wieder zueinander reziprok. Es ist z. B.

$$(8) \quad \frac{[(a_1 + a_2)(a_1 + a_2 + a_3)]}{\{a_1(a_1 + a_2)(a_1 + a_2 + a_3)\}} = \frac{[a_2 a_3] - [a_3 a_1]}{\{a_1 a_2 a_3\}} = \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2.$$

2. Die Eigenschaften des Fundamentalsektors.

Der Fundamentalsektor umfaßt definitionsgemäß bereits alle zur Charakterisierung eines Holoeders notwendigen Bestimmungsstücke. Seine allgemeinen Eigenschaften seien hier im Zusammenhang besprochen, wenn wir sie auch teilweise erst später, bei der Betrachtung der Hemieder, zu verwenden haben werden.

Winkel der Symmetrieebenen. Wir bezeichnen die Ebenenwinkel folgendermaßen:

$$\begin{array}{ll} \text{Winkel an } a_1: & \alpha = \pi - (\mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3, \mathfrak{U}_3) \\ \text{» » } a_1 + a_2: & \beta = \pi - (\mathfrak{U}_3, \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2) \\ \text{» » } a_1 + a_2 + a_3: & \gamma = \pi - (\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2, \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3). \end{array}$$

Die Werte von α, β, γ ergeben sich unmittelbar aus der Zähligkeit der zugehörigen Achse, sollen aber einer Grenzbetrachtung wegen exakt abgeleitet werden.

$$(9) \quad \begin{aligned} \cos \alpha &= - \frac{(\mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3) \mathfrak{U}_3}{|\mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3| |\mathfrak{U}_3|} = \frac{1 + \cos \varphi}{\sqrt{2} (1 + \cos \varphi)} = \cos \frac{\varphi}{2} \\ \alpha &= \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{m}; \text{ Zähligkeit von } a_1: m \end{aligned}$$

$$(10) \quad \begin{aligned} \cos \beta &= - \frac{\mathfrak{U}_3 (\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2)}{|\mathfrak{U}_3| |\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2|} = 0 \\ \beta &= \frac{\pi}{2}; \text{ Zähligkeit von } a_1 + a_2: 2 \end{aligned}$$

$$\cos \gamma = - \frac{(\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2)(\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_3)}{|\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2| |\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_3|} = \frac{1 + \cos \varphi}{2(1 + \cos \varphi)} = \frac{1}{2}, \text{ wenn } \cos \varphi > -1$$

$$(11) \quad \gamma = \frac{\pi}{3}; \text{ Zähligkeit von } a_1 + a_2 + a_3: 3,$$

außer für den Grenzfall $\cos \varphi = -1$, wo

$$(11a) \quad \cos \gamma = \frac{0}{0}, \gamma = \text{beliebig}$$

wird.

Die Zahl der Fundamentalsektoren im Polyeder ist gleich dem Verhältnis von Kugeloberfläche zum räumlichen Winkel des F.-S.:

$$(12) \quad \frac{4\pi}{\alpha + \beta + \gamma - \pi} = \frac{4\pi}{\frac{\pi}{m} + \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{3} - \pi} = \frac{24m}{6-m},$$

wieder abgesehen von dem Grenzfall $\cos \varphi = -1$ (d. h. $m = 2$), der später besprochen wird.

Wirkliche Länge der Fundamentalachsen. Bisher haben wir nur die Richtungen der Fundamentalachsen betrachtet; sie bestimmen die Symmetrie des Holoeders. Zur Angabe der Form benötigen wir noch die Länge der Achsen.

Wir bezeichnen ganz allgemein die Fundamentalachsen der Richtung und Größe nach mit

$$a_f, b_f, c_f,$$

die reziproken mit

$$\mathfrak{A}_f, \mathfrak{B}_f, \mathfrak{C}_f.$$

Die Lage der Fläche des Polyeders ist dann gegeben durch ihren Normalenvektor:

$$(13) \quad \mathfrak{F} = \mathfrak{A}_f + \mathfrak{B}_f + \mathfrak{C}_f.$$

Üblicherweise wird die Fläche nicht durch ihre Lage zu den Fundamentalachsen, sondern durch die zu den Hauptachsen definiert:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{A}_1 + p\mathfrak{A}_2 + q\mathfrak{A}_3$$

oder

$$(14) \quad \mathfrak{F} = (\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2) + (1+p)(\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_3) + (1+p+q)\mathfrak{A}_3.$$

Demnach bestimmen sich die Längen der Fundamentalachsen durch die Indizes p und q wie folgt:

$$(15) \quad \begin{aligned} \mathfrak{A}_f &= (\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2) & \mathfrak{B}_f &= (1+p)(\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_3) & \mathfrak{C}_f &= (1+p+q)\mathfrak{A}_3 \\ a_f &= a_1 & b_f &= \frac{a_1 + a_2}{1+p} & c_f &= \frac{a_1 + a_2 + a_3}{1+p+q} \end{aligned}$$

Allgemeine und spezielle Formen. Achsen und Ebenen des Fundamentalsektors bilden ein starres Symmetriegerüst, innerhalb dessen der Flächennormalenvektor \mathfrak{F} variable Lagen einnehmen kann. Drei Hauptfälle sind möglich:

Der Vektor \mathfrak{F} kann liegen:

1. im Innern des F.-S. (zwei Freiheitsgrade): Allgemeine Form,
2. in einer Seitenfläche (ein Freiheitsgrad): Randform,
3. in Richtung einer Achse (kein Freiheitsgrad): Eckform.

Die Fälle 2 und 3 sind wieder je dreifach zu unterteilen. Mit folgender Ausnahme:

Sind zwei Achsen des F.-S. von gleicher Zähligkeit (a_f wird für $m=3$ mit c_f und für $m=2$ mit b_f gleichzählig), so nennen wir sie vertauschbar, ebenso die zugehörigen Ebenen (reziproken Achsen). Zwei Formen, bei denen die Längen derartiger Achsen gerade vertauscht sind (für $m=2: a'_f = \frac{|b_f|}{|a_f|} a_f$ und $b'_f = \frac{|a_f|}{|b_f|} b_f$), unterscheiden sich nur durch ihre Stellung zum Achsensystem, sind aber geometrisch identisch.

Wir erhalten also beim Auftreten von zwei vertauschbaren Achsen nur je zwei verschiedene Rand- und Eckformen, bei drei vertauschbaren Achsen nur je eine.

Die mathematischen Bedingungen für den Übergang der allgemeinen Form in eine Randform sind in dem Ausdruck (13) für \mathfrak{F} nicht enthalten. Wir müssen \mathfrak{F} dafür nicht nach den reziproken, sondern nach den gewöhnlichen Fundamentalachsen aufspalten:

$$(16) \quad \mathfrak{F} = (\mathfrak{F}\mathfrak{A}_f) a_f + (\mathfrak{F}\mathfrak{B}_f) b_f + (\mathfrak{F}\mathfrak{C}_f) c_f.$$

Beim Übergang in eine spezielle Lage muß eines der Glieder verschwinden, also die Projektion von \mathfrak{F} auf eine der reziproken Fundamentalachsen Null werden.

Bezeichnen wir die Projektionen von \mathfrak{F} auf $\mathfrak{A}_f, \mathfrak{B}_f, \mathfrak{C}_f$ mit

$$\mathfrak{D}_a, \mathfrak{D}_b, \mathfrak{D}_c,$$

so können wir also für (16) schreiben:

$$(16a) \quad \mathfrak{F} = (\mathfrak{D}_a \mathfrak{A}_f) a_f + (\mathfrak{D}_b \mathfrak{B}_f) b_f + (\mathfrak{D}_c \mathfrak{C}_f) c_f$$

und die Grenzbedingungen lauten:

$$(17) \quad \mathfrak{D}_a = 0, \quad \mathfrak{D}_b = 0, \quad \mathfrak{D}_c = 0.$$

Die Auswertung der Größen \mathfrak{D}_a , \mathfrak{D}_b , \mathfrak{D}_c ergibt

$$(18) \quad \begin{cases} \mathfrak{D}_a = \frac{(\mathfrak{F}\mathfrak{U}_f)}{\mathfrak{U}_f^2} \mathfrak{U}_f = \frac{1-p}{2} (\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2) \\ \mathfrak{D}_b = \frac{(\mathfrak{F}\mathfrak{B}_f)}{\mathfrak{B}_f^2} \mathfrak{B}_f = \frac{p-q}{2} (\mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_3) \\ \mathfrak{D}_c = \frac{(\mathfrak{F}\mathfrak{C}_f)}{\mathfrak{C}_f^2} \mathfrak{C}_f = (q - (1+p) \cos \varphi) \mathfrak{U}_3. \end{cases}$$

Diese Ausdrücke liefern also im Verein mit (17) die Grenzbedingungen für die Parameter p und q .

Die Bedeutung der \mathfrak{D} -Vektoren ist folgende: Bezeichnet man die zu \mathfrak{F} benachbarten, durch Spiegelung an den Ebenen \mathfrak{U}_f , \mathfrak{B}_f , \mathfrak{C}_f entstehenden Flächenvektoren mit

$$\mathfrak{F}_a, \mathfrak{F}_b, \mathfrak{F}_c,$$

so ist die Projektion von \mathfrak{F}_a auf \mathfrak{U}_f gleich $-\mathfrak{D}_a$, also

$$(19) \quad \mathfrak{D}_a = \frac{\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_a}{2}, \text{ ebenso } \mathfrak{D}_b = \frac{\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_b}{2}, \mathfrak{D}_c = \frac{\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_c}{2}.$$

Demnach sind die Vektoren \mathfrak{D}_a , \mathfrak{D}_b , \mathfrak{D}_c auch ein direktes Maß für die Flächenwinkel $(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_a)$, $(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_b)$ und $(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_c)$ des Holoeders. Denn es ist

$$(20) \quad \sin \frac{(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_a)}{2} = \frac{|\mathfrak{D}_a|}{|\mathfrak{F}|}, \sin \frac{(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_b)}{2} = \frac{|\mathfrak{D}_b|}{|\mathfrak{F}|}, \sin \frac{(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_c)}{2} = \frac{|\mathfrak{D}_c|}{|\mathfrak{F}|},$$

woraus sich unmittelbar wieder die Grenzbedingungen durch Nullwerden der Flächenwinkel ergeben.

3. Volumformel und Ableitung aller Holoeder.

Die charakteristischen Größen zur Bestimmung eines Fundamentalsektors und damit eines Holoeders sind Richtung und Größe der Fundamentalachsen.

Der Rauminhalt des Fundamentalsektors ist $\frac{1}{6}$ des Volumprodukts der Fundamentalachsen

$$(21) \quad V_f = \frac{1}{6} \{a_f b_f c_f\} = \frac{1}{6} \frac{1}{\{\mathfrak{U}_f \mathfrak{B}_f \mathfrak{C}_f\}},$$

also die denkbar kürzeste Zusammenfassung der charakteristischen Größen.

Das Symbol der regulären Holoeder bezeichnen wir durch Verallgemeinerung des Schoenflieschen Symbols O_h mit O_{mh} , das Volumen durch $\{O_{mh}\}$.

Das Gesamtvolumen eines regulären Holoeders ist also nach (12), (15) und (21):

$$(22) \quad \{O_{mh}\} = \frac{1}{6-m} \left\{ a_1 \frac{a_1 + a_2}{1+p} + a_2 \frac{a_1 + a_2 + a_3}{1+p+q} \right\}.$$

Durch Auswertung des Volumproduktes nach (6) erhält man noch

$$(22a) \quad \{O_{mh}\} = \frac{4m}{6-m} \frac{1}{1+p} \frac{1}{1+p+q} a^3 \sin^2 \psi \sin \varphi$$

eine Formel, in der keine vektoriellen Größen mehr vorkommen.

Die Grenzwerte der Parameter p und q lassen sich aus der Formel nicht entnehmen, dafür muß (17) und (18) zu Hilfe genommen werden.

Dagegen lassen sich die möglichen Werte für m ohne weiteres aus der Formel ablesen.

Für den oberen Grenzwert $m=6$ wird

$$\frac{4m}{6-m} = \infty, \quad \cos \varphi = \frac{1}{2}, \quad \cos \psi = 1$$

$$\varphi = \frac{\pi}{3} \quad \psi = 0.$$

Das Volumen nimmt den Ausdruck $\infty \cdot 0$ an, der durch Differentiation übergeht in

$$(23) \quad \lim_{m=6} \{O_{mh}\} = \frac{4}{3} \pi a^3,$$

also den Inhalt einer Kugel. Die Kugel ist demnach das höchst symmetrische Endglied der regulären Polyeder.

Übrigens führt die Auffassung der Kugel als Polyeder der Klasse O_{6h} zu der Konsequenz, daß sie zwar unendlich viele, aber höchstens sechszählige Achsen besitzt. Man kann wohl eine beliebig herausgegriffene einzelne Achse als unendlichzählig bezeichnen, aber nicht die Gesamtheit der nach allen Richtungen des Raumes gerichteten Achsen gleichzeitig.

Im unteren Grenzfall $m=2$ erhält die Achse c_f des Fundamentalsektors folgende besonderen Eigenschaften:

1. c_f steht senkrecht auf a_f und b_f . Denn da $\alpha = \frac{\varphi}{2} = 90^\circ$ wird, stehen beide Ebenen, deren Schnittgerade c_f ist (\mathfrak{A}_f und \mathfrak{B}_f), auf \mathfrak{C}_f senkrecht.

2. Die Länge von c_f wird unabhängig von den Achsen a_i . Denn $a_1 + a_2 + a_3 = 0$, und

$$c_f = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{1+p+q} = 0.$$

3. Die Zähligkeit von c_f wird unbestimmt. Siehe hierfür (14a).

Die unbestimmte Größe von c_f bezeichnen wir durch $|c_f| = \frac{e}{q'}$, wo e eine von a unabhängige Maßzahl ist und der Parameter q' beliebige Werte, auch 0 und ∞ , annehmen kann.

Die unbestimmte Zähligkeit von c_f bezeichnen wir mit n . Also wird (11a):

$$(11b) \quad \gamma = \pi - (\mathfrak{A}_f, \mathfrak{B}_f) = \frac{\pi}{n}.$$

Übrigens wird auch

$$(11c) \quad \gamma = (\mathfrak{a}_f, \mathfrak{b}_f) = \frac{\psi}{2} = \frac{\pi}{n}.$$

Die Zahl der Fundamentalsektoren ergibt sich nach (12) zu

$$(12a) \quad \frac{4\pi}{\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{n} - \pi} = 4n^1).$$

Für ungerades n sind die Nebensymmetrieebenen gleichwertig, für gerades n werden sie ungleichwertig (vgl. S. 337).

Wir nennen die zu dem vieldeutigen Grenzfall O_{2h} gehörigen Achsen-systeme wirtelige Gruppe. Die wirteligen Holoeder erhalten das Symbol D_{nh} .

Die Zusammenfassung der eben besprochenen Besonderheiten kommt in der Volumformel der wirteligen Holoeder zum Ausdruck:

$$(24) \quad \{O_{2h}\} = \{D_{nh}\} = \frac{2n}{3} \left\{ a_1 \frac{a_1 + a_2}{1 + p} c_f \right\} \\ = \frac{2n}{3} \frac{4}{1 + p} a^2 \frac{c}{q} \sin \psi.$$

In dieser Formel sind die Grenzfälle von n genau so zu diskutieren wie oben die von m .

Für $n = \infty$ wird

$$(25) \quad \lim_{n=\infty} \{D_{nh}\} = \frac{4}{3} \pi a^2 \frac{2c}{q},$$

das Volumen eines Doppelkegels.

Der Übergang $D_{nh} \rightarrow D_{2h}$ zeigt eine ganz entsprechende Entartung des Fundamentalsektors wie der Übergang $O_{mh} \rightarrow O_{2h}$:

1. Die Achse \mathfrak{b}_f steht senkrecht auf \mathfrak{a}_f , d. h. alle drei Achsen stehen aufeinander senkrecht.

2. Der Wert von \mathfrak{b}_f wird unabhängig von a , da $a_1 + a_2 = 0$, und $\mathfrak{b}_f = \frac{a_1 + a_2}{1 + p} = \frac{0}{0}$. Dem Absolutwert legen wir die Größe $|\mathfrak{b}_f| = \frac{b}{p}$ bei.

Die Zähligkeit der Achse \mathfrak{b}_f bleibt dagegen unverändert 2; der Grenzfall D_{2h} ist eindeutig.

1) Der allgemeinste Ausdruck ist $\frac{4}{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} - \frac{1}{2}}$.

Da alle drei Fundamentalachsen im Grenzfall $n = 2$ zweizählig werden, sind sie alle untereinander vertauschbar.

Das Symbol $D_{2h} = V_h$ repräsentiert die rhombischen Holoeder. Die Volumformel wird zu

$$(26) \quad \{D_{2h}\} = \{V_h\} = \frac{4}{3} a \frac{h}{p} \frac{c}{q}.$$

Diese Formel läßt sich nicht weiter spezialisieren. Ein einfacheres Holoeder als das rhombische ist demnach nicht möglich.

Wir haben somit alle denkbaren Holoederklassen durch Spezialisierung aus dem regulären Fundamentalsektor abgeleitet. Der Zusammenhang zwischen den drei Holoedertypen ist durch folgendes Schema wiederzugeben:

$$\begin{array}{ll} O_{mh} & \text{reguläre Gruppe} \\ \check{O}_{2h} = D_{2h} & \text{wirtelige Gruppe} \\ \check{D}_{2h} = V_h & \text{rhombische Gruppe.} \end{array}$$

Die allgemeinen Formen der einzelnen Holoederklassen tragen die Namen:

Reguläre Gruppe

- O_{6h} : Kugel
- O_{5h} : Hexakisikosaeder
- O_{4h} : Hexakisoktaeder
- O_{3h} : Hexakistetraeder

Wirtelige Gruppe

- D_{nh} : Di- n -gonale Bipyramide

Rhombische Gruppe

- V_h : Rhombische Bipyramide.

4. Graphische Darstellung des Volumens durch gnomonische Projektion des Fundamentalsektors.

Eine anschauliche Ergänzung der im letzten Abschnitt abgeleiteten Volumengesetze bietet die gnomonische Projektion des Fundamentalsektors.

Als Projektionsebene wählen wir die Ebene $\perp a_f = a_1$. Fig. 4 zeigt die Projektion eines einzelnen Fundamentalsektors, das rechtwinklige Dreieck ABC (der Allgemeinheit wegen ist für m ein gebrochener Wert, zwischen 4 und 5, angenommen). Die Projektionsebene liegt so, daß sie den Endpunkt von $\mathcal{U}_f = \mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_2$ enthält. Das Projektionsdreieck ABC repräsentiert dann die Gesamtheit aller möglichen Flächenvektoren

$$\mathcal{F} = \mathcal{U}_f + \mathcal{B}_f + \mathcal{C}_f.$$

Die Größe der Vektoren \mathfrak{B}_f und \mathfrak{C}_f ist gegeben durch ein Koordinatensystem, dessen Achsen die Richtung von \mathfrak{B}_f , also $(\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_3)$, und \mathfrak{C}_f , d. h. \mathfrak{A}_3 , haben, und dessen Nullpunkt im Projektionspunkt von $\mathfrak{A}_f = \mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2$ liegt. Die Vektoren \mathfrak{B}_f und \mathfrak{C}_f sind dann gleich den Koordinaten eines Projektionspunktes \mathfrak{F} in bezug auf diese Achsen.

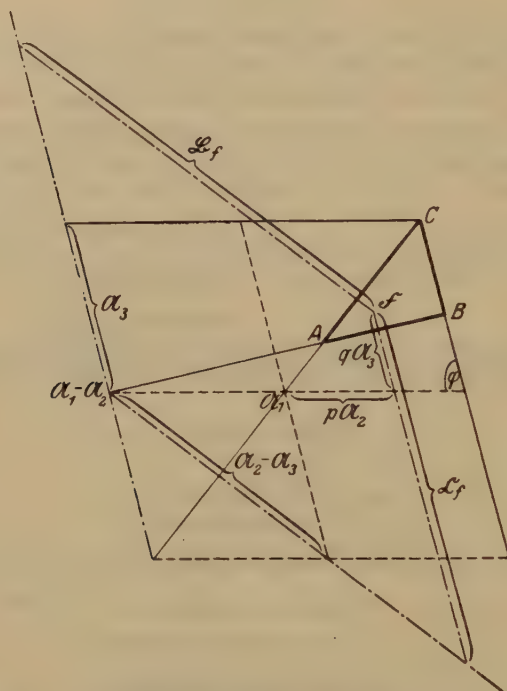


Fig. 4. Gnomonische Projektion des Fundamentalsektors.

— Symmetrieebenen; - - - - - Fundamentalachsen; - - - - - Hauptachsen.

A: Durchstoßpunkt von α_1 (Projektionsmittelpunkt)

B: „ „ „ $\alpha_1 + \alpha_2$

C: „ „ „ $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

(Außerdem ist in Fig. 4 noch zur Orientierung das übliche Koordinatensystem der Hauptachsen eingezeichnet: Achsenrichtungen \mathfrak{A}_2 und \mathfrak{A}_3 , Nullpunkt im Projektionspunkt von \mathfrak{A}_1 . Die Koordinaten von \mathfrak{F} in bezug auf dieses System sind $p\mathfrak{A}_2$ und $q\mathfrak{A}_3$).

Nun folgt aus Formel (21), die wir in der Form

$$(21) \quad \frac{1}{V_f} = 6\mathfrak{A}_f[\mathfrak{B}_f\mathfrak{C}_f]$$

schreiben, ohne weiteres, daß die von den Koordinaten des Projektionspunktes \mathfrak{F} eingeschlossene Fläche $[\mathfrak{B}_f \mathfrak{C}_f]$ ein unmittelbares Maß für das Volumen des Fundamentalsektors ist, und daß sich die Flächen zweier verschiedener Projektionspunkte \mathfrak{F} und \mathfrak{F}' umgekehrt wie die Volumina der durch \mathfrak{F} und \mathfrak{F}' dargestellten Holoeder verhalten.

Die Grenzwerte, die das Volumen annehmen kann, sind durch die Seiten und Ecken der Projektionsfigur gegeben.

Jedes verschiedene m erfordert eine besondere Projektionsfigur, weil der Winkel der Koordinatenachsen in jedem Fall verschieden ist. Wählt man dagegen willkürlich das Koordinatensystem rechtwinklig, so lassen sich alle Projektionsdreiecke in einem Diagramm vereinigen

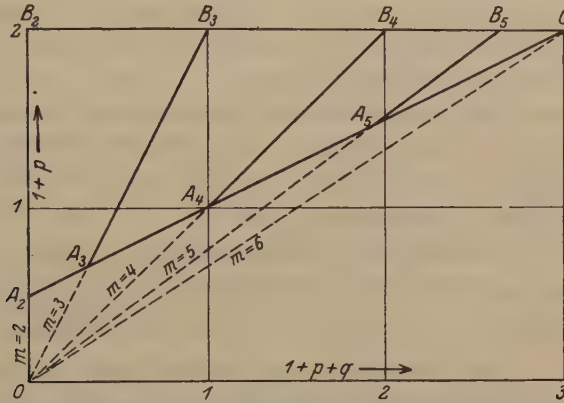


Fig. 2. Graphische Darstellung der Holoedervolumina.

(Fig. 2). Die Projektionsdreiecke werden zwar verzerrt, behalten aber alle wichtigen Eigenschaften der gnomonischen Projektion (Komplikationsregel) bei. In Fig. 2 sind als Koordinaten $1+p$ und $1+p+q$ aufgetragen.

Zwei Seiten des Projektionsdreiecks, $A_m C$ und $B_m C$, liegen fest. Die dritte wird gebildet durch die variable Gerade $OA_m B_m$. Läßt man diese alle Lagen von OC bis OB_2 einnehmen, so erhält man die Projektionsdreiecke sämtlicher regulärer Fundamentalsektoren. Die Spitze C , die in unserem Diagramm die konstante Fläche 6 hat, besitzt natürlich in jedem Fall eine andere Bedeutung und ein anderes Volumen.

Die Grenzfälle sind aus dem Diagramm ohne weiteres ersichtlich. Für $m=6$ (Kugel) reduziert sich das Dreieck auf den Punkt C . Für $m=2$ stimmt die Figur nicht mehr, weil der Punkt C keinem endlichen Volumen, sondern dem Volumen Null entspricht; er müßte also ins Unendliche rücken, und die Dreiecksseite $A_m C$ zu einer beliebig gelegenen Parallelen zu $B_m C$ ausarten.

II. Teil. Die hemiedrischen Formen.

1. Systematik der Hemieder.

Der auf S. 336 gegebenen Definition des Holoeders: »Jede Achse ist gleichzeitig die Schnittgerade von Symmetrieebenen« können wir die gleichbedeutenden anfügen: »Jeder Fundamentalsektor enthält einen Flächenvektor« und »die Richtungen der nach den Ecken des Holoeders gezogenen Vektoren sind für jede Holoederklasse konstant«.

Das Fehlen dieser Bedingungen kennzeichnet die Hemieder. Die für uns passendste Definition ist: Ein Hemieder hat zwei Arten von Fundamentalsektoren, zur Hälfte holoedrische, zur anderen Hälfte hemiedrische, die einen variablen Eckenvektor enthalten; die variable Ecke ist die Spitze einer durch Flächen umgebender holoedrischer Fundamentalsektoren gebildeten Pyramide.

Die Einteilung der Hemiederklassen erfolgt nach der Lage des Spitzenvektors \mathfrak{s} und ist formal analog der Einteilung der Holoeder nach der Lage des Flächenvektors \mathfrak{f} in allgemeine und spezielle Formen (S. 339).

Der Spitzenvektor \mathfrak{s} kann liegen:

1. im Innern des F.-S. (zwei Freiheitsgrade): γ -Hemiedrie,
2. in einer Seitenfläche (ein Freiheitsgrad): π -Hemiedrie,
3. in Richtung einer Achse (kein Freiheitsgrad): α -Hemiedrie.

Die Fälle 2 und 3 wären an sich wieder dreifach zu unterteilen. Doch wird die Zahl der tatsächlich möglichen Hemiedrien, außer durch das Auftreten vertauschbarer Achsen (S. 339), durch mehrere Umstände eingeschränkt:

1. Die Möglichkeit der π - und α -Hemiedrie ist an das Vorhandensein ungleichwertiger Seitenflächen des Fundamentalsektors gebunden.

Im regulären F.-S. ist nur eine Fläche ungleichwertig (HSE. \mathfrak{C}_f , siehe S. 337), und auch nur für gerades m . Es existiert demnach überhaupt nur je eine Art von π - und α -Hemiedrie, für ungerades m gar keine.

Im Grenzfall $m = 2$ dagegen (wirteliger Fundamentalsektor) werden für gerades n auch die NSE. ungleichwertig (S. 342). Wir erhalten also noch je zwei weitere Hemiedrien, die aber wegen der Vertauschbarkeit der NSE. (S. 339) identisch sind (α' - bzw. α'' -Hemiedrie).

Im letzten Grenzfall $n = 2$ schließlich fallen alle drei Hemiedrien wegen der Vertauschbarkeit aller Flächen und Achsen zusammen.

Die hiernach möglichen Hemiederklassen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Die Hemiederklassen.

	Rhombisch	Wirtelig	Regulär
Holoedrie	V_h	D_{nh}	O_{mh}
γ -Hemiedrie	V	D_n	O_m
π - π' - Hemiedrie	C_{2h}	C_{nh} $D_{\frac{n}{2}d}$	$T_h^{(1)}$
κ - κ' - Hemiedrie	C_{2v}	C_{nv} $(D_{\frac{n}{2}h})$	$(T_d^{(1)}) = O_{3h}$

2. κ - und κ' -Hemiedrie liefern definitionsgemäß keine neuen Formen (außer im Grenzfall $m = 2$ bzw. $n = 2$, wo sie zur Hemimorphie ausarten), sondern Holoeder von niedrigerer Zähligkeit. In der Tabelle ist dies durch Einklammern der Symbole angedeutet.

3. Umgekehrt liefern π - und π' -Hemiedrie gerade im Grenzfall $m = 2$ bzw. $n = 2$ keine neuen Formen. Die Formen der Klassen C_{nh} unterscheiden sich von den Randformen der zugehörigen Holoeder D_{nh} nur durch die Stellung zum Achsensystem. Sie sind kristallographisch Hemieder, aber geometrisch Holoeder, und sind daher als Pseudo-Holoeder zu bezeichnen.

2. Ableitung der Volumengesetze.

Der hemiedrische Fundamentalsektor trägt eine aufgesetzte Pyramide. Ihr Volumen sei P . Dann ist das Volumen des hemiedrischen F.-S. $V_f + P$.

$V_f + P$ ergibt sich aus den Fundamentalachsen und dem Spitzenvektor \mathfrak{s} :

$$(27) \quad \begin{aligned} V_f + P &= \frac{1}{6} \mathfrak{s} ([\mathfrak{b}_f \mathfrak{c}_f] + [\mathfrak{c}_f \mathfrak{a}_f] + [\mathfrak{a}_f \mathfrak{b}_f]) \\ &= V_f \mathfrak{s} (\mathfrak{A}_f + \mathfrak{B}_f + \mathfrak{C}_f) = V_f \mathfrak{S} \mathfrak{s}. \end{aligned}$$

Die relative Volumzunahme des Hemieders gegenüber dem Holoeder, die wir mit Z bezeichnen, ist

$$(28) \quad Z = \frac{P}{2V_f} = \frac{1}{2} (\mathfrak{S} \mathfrak{s} - 1).$$

Gleichung (28) gilt ganz allgemein. Im Falle der γ -Hemiedrie wird \mathfrak{s} durch die Flächenvektoren $\mathfrak{F}_a, \mathfrak{F}_b, \mathfrak{F}_c$ bestimmt:

$$(29) \quad \mathfrak{s}_\gamma = \frac{[\mathfrak{F}_b \mathfrak{F}_c] + [\mathfrak{F}_c \mathfrak{F}_a] + [\mathfrak{F}_a \mathfrak{F}_b]}{\{\mathfrak{F}_a \mathfrak{F}_b \mathfrak{F}_c\}}.$$

¹⁾ Der Index m ist in den Symbolen T_h und T_d fortgelassen, weil abgesehen vom Grenzfall $m = 2$, der sein eigenes Zeichen besitzt, nur $m = 4$ möglich ist.

Die Vektoren $\mathfrak{F}_a, \mathfrak{F}_b, \mathfrak{F}_c$ ersetzen wir nach (19) durch $(\mathfrak{F} - 2\mathfrak{D}_a)$, $(\mathfrak{F} - 2\mathfrak{D}_b)$, $(\mathfrak{F} - 2\mathfrak{D}_c)$ und erhalten:

$$(30) \quad s_\gamma = \frac{[\mathfrak{D}_b \mathfrak{D}_c] + [\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}_a] + [\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_b]}{\mathfrak{F}([\mathfrak{D}_b \mathfrak{D}_c] + [\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}_a] + [\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_b]) - 2\{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_b \mathfrak{D}_c\}}.$$

Nun definieren wir in der üblichen Weise ein zu $\mathfrak{D}_a, \mathfrak{D}_b, \mathfrak{D}_c$ reziprokes Vektorentripel

$$\mathfrak{d}_a, \mathfrak{d}_b, \mathfrak{d}_c.$$

Dieses muß, da $\mathfrak{D}_a, \mathfrak{D}_b, \mathfrak{D}_c$ den reziproken Fundamentalachsen parallel ist, die Richtung der gewöhnlichen Fundamentalachsen haben. Aus (18) folgt:

$$(34) \quad \begin{cases} \mathfrak{d}_a = \frac{2}{1-p} a_1 \\ \mathfrak{d}_b = \frac{2}{p-q} (a_1 + a_2) \\ \mathfrak{d}_c = \frac{1}{q - (1+p) \cos \varphi} (a_1 + a_2 + a_3). \end{cases}$$

Durch Einführung von $\mathfrak{d}_a, \mathfrak{d}_b, \mathfrak{d}_c$ wird (30) zu

$$(32) \quad s_\gamma = \frac{\mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b + \mathfrak{d}_c}{\mathfrak{F}(\mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b + \mathfrak{d}_c) - 2} = \frac{\mathfrak{d}_\gamma}{\mathfrak{F}\mathfrak{d}_\gamma - 2}.$$

Der Vektor $\mathfrak{d}_\gamma = \mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b + \mathfrak{d}_c$ hat also die Richtung des Spitzenvektors \mathfrak{s} . Durch Einsetzen von (32) in (28) wird

$$(33) \quad Z_\gamma = \frac{1}{\mathfrak{F}(\mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b + \mathfrak{d}_c) - 2} = \frac{1}{\mathfrak{F}\mathfrak{d}_\gamma - 2}$$

als Ausdruck für den relativen Volumzuwachs des gyroidischen Hemieders.

Formel (33) ist noch zu vereinfachen durch Definition eines neuen Vektorentripels

$$\mathfrak{E}_a, \mathfrak{E}_b, \mathfrak{E}_c,$$

das analog zu $\mathfrak{D}_a, \mathfrak{D}_b, \mathfrak{D}_c$ gebaut ist:

$$(34) \quad \frac{\mathfrak{F}_b + \mathfrak{F}_c}{2} = \mathfrak{E}_a, \quad \frac{\mathfrak{F}_c + \mathfrak{F}_a}{2} = \mathfrak{E}_b, \quad \frac{\mathfrak{F}_a + \mathfrak{F}_b}{2} = \mathfrak{E}_c.$$

Im Verein mit (19) erhalten wir daraus für \mathfrak{F} :

$$(35) \quad \mathfrak{F} = \mathfrak{E}_a + \mathfrak{D}_b + \mathfrak{D}_c = \mathfrak{D}_a + \mathfrak{E}_b + \mathfrak{D}_c = \mathfrak{D}_a + \mathfrak{D}_b + \mathfrak{E}_c$$

und durch Substitution dieser Werte in (33) wird

$$(36) \quad Z_\gamma = \frac{1}{\mathfrak{E}_a \mathfrak{d}_\gamma} = \frac{1}{\mathfrak{E}_b \mathfrak{d}_\gamma} = \frac{1}{\mathfrak{E}_c \mathfrak{d}_\gamma}.$$

Während durch $\mathfrak{D}_a, \mathfrak{D}_b, \mathfrak{D}_c$ die Flächenwinkel des Holoeders bestimmt werden (vgl. (20)), sind die Vektoren $\mathfrak{E}_a, \mathfrak{E}_b, \mathfrak{E}_c$ ein Maß für

die Flächenwinkel $(\mathfrak{F}_b, \mathfrak{F}_c)$, $(\mathfrak{F}_c, \mathfrak{F}_a)$ und $(\mathfrak{F}_a, \mathfrak{F}_b)$ des gyroidischen Hemieders. Es ist nämlich

$$(37) \quad \cos \frac{(\mathfrak{F}_b, \mathfrak{F}_c)}{2} = \frac{|\mathfrak{S}_a|}{|\mathfrak{F}|}, \quad \cos \frac{(\mathfrak{F}_c, \mathfrak{F}_a)}{2} = \frac{|\mathfrak{S}_b|}{|\mathfrak{F}|}, \quad \cos \frac{(\mathfrak{F}_a, \mathfrak{F}_b)}{2} = \frac{|\mathfrak{S}_c|}{|\mathfrak{F}|}.$$

Zwischen dem Charakter der \mathfrak{D} - und der \mathfrak{S} -Vektoren besteht ein wichtiger Unterschied:

Die \mathfrak{D} -Vektoren haben die Richtung der reziproken Fundamentalachsen $\mathfrak{A}_f, \mathfrak{B}_f, \mathfrak{C}_f$, bleiben also bei Änderung der Größe (Variation von p und q) richtungskonstant.

Von den \mathfrak{S} -Vektoren ist dagegen nur \mathfrak{S}_b richtungskonstant, es hat die Richtung der zweizähligen Achse \mathfrak{b}_f ¹⁾. Wegen dieser ausgezeichneten Eigenschaft werden wir weiterhin nur \mathfrak{S}_b verwenden und dabei, weil keine Verwechslung möglich ist, den Index b fortlassen.

Die Auswertung ergibt nach (14), (18) und (35)

$$(38) \quad \begin{aligned} \mathfrak{S} &= \mathfrak{F} - \mathfrak{D}_a - \mathfrak{D}_c \\ &= \frac{1+p}{2} (\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2) + 2 (\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_3) + 2 (1 + \cos \varphi) \mathfrak{A}_3. \end{aligned}$$

Durch Auswertung von Z_γ nach (34) und (38) erhalten wir dann

$$(39) \quad Z_\gamma = \frac{1}{\mathfrak{S} \mathfrak{d}_a + \mathfrak{S} \mathfrak{d}_b + \mathfrak{S} \mathfrak{d}_c} = \frac{1}{(1+p) \left(\frac{1}{1-p} + \frac{2}{p-q} + \frac{1+\cos \varphi}{q-(1+p)\cos \varphi} \right)}.$$

Die vollständige Volumformel des regulären γ -Hemieders ist gegeben durch

$$(39a) \quad \{O_m\} = \{O_{mh}\} (1 + Z_\gamma) = \{O_{mh}\} \left(1 + \frac{1}{\mathfrak{S} \mathfrak{d}_a + \mathfrak{S} \mathfrak{d}_b + \mathfrak{S} \mathfrak{d}_c} \right),$$

wo für $\{O_{mh}\}$ aus (22) oder (22a) der Wert einzusetzen ist.

Bei der π -Hemiedrie liegt der Vektor \mathfrak{s}_π in der HSE. \mathfrak{C}_f . \mathfrak{s}_π wird bestimmt durch die Vektoren $\mathfrak{F}_a, \mathfrak{F}_b, \mathfrak{C}_f$:

$$(40) \quad \mathfrak{s}_\pi = \frac{[\mathfrak{F}_b \mathfrak{C}_f] + [\mathfrak{C}_f \mathfrak{F}_a]}{\{\mathfrak{F}_a \mathfrak{F}_b \mathfrak{C}_f\}}$$

und geht durch die gleichen Umformungen wie oben über in

$$(41) \quad \mathfrak{s}_\pi = \frac{[\mathfrak{D}_b \mathfrak{C}_f] + [\mathfrak{C}_f \mathfrak{D}_a]}{\mathfrak{F}([\mathfrak{D}_b \mathfrak{C}_f] + [\mathfrak{C}_f \mathfrak{D}_a]) - 2\{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_b \mathfrak{C}_f\}} = \frac{\mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b}{\mathfrak{F}(\mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b) - 2} = \frac{\mathfrak{d}_\pi}{\mathfrak{F} \mathfrak{d}_\pi - 2}.$$

Durch Einsetzen in (28) erhalten wir dann

$$(42) \quad Z_\pi = \frac{1}{\mathfrak{F} \mathfrak{d}_\pi - 2} = \frac{1}{\mathfrak{S} \mathfrak{d}_\pi - 1} = \frac{1}{\mathfrak{S} \mathfrak{d}_a + \mathfrak{S} \mathfrak{d}_b - 1}.$$

1) Übrigens stehen die drei Vektoren $\mathfrak{D}_a, \mathfrak{S}_b, \mathfrak{D}_c$ aufeinander senkrecht.

Auf genau entsprechende Weise finden wir in der α -Hemiedrie

$$(43) \quad \mathfrak{s}_\alpha = \frac{\mathfrak{d}_c}{\mathfrak{F}\mathfrak{d}_c - 2}$$

und

$$(44) \quad Z_\alpha = \frac{1}{\mathfrak{F}\mathfrak{d}_c - 2} = \frac{1}{\mathfrak{G}\mathfrak{d}_c - 1}.$$

Entsprechend (39a) sind die vollständigen Volumformeln für $\{T_h\}$ und $\{T_d\}$ zu bilden.

Die Formeln (33), (42), (44) lassen sich wieder zusammenfassen zu der allgemeinen Hemiederformel

$$(45) \quad Z = \frac{1}{\mathfrak{F}\mathfrak{d} - 2}.$$

Dem unbestimmten Symbol \mathfrak{d} , das übrigens mit dem ursprünglich eingeführten Spitzenvektor \mathfrak{s} durch die Beziehung

$$\mathfrak{s} = Z\mathfrak{d}$$

verknüpft ist, kommen dabei (vgl. S. 346) insgesamt folgende Bedeutungen zu:

allgemein:	$\mathfrak{d}_\gamma = \mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b + \mathfrak{d}_c$	
m gerade:	$\mathfrak{d}_\pi = \mathfrak{d}_a + \mathfrak{d}_b$	
	$\mathfrak{d}_\alpha = \mathfrak{d}_c$	
$m = 2, n$ gerade:	$\mathfrak{d}_{\pi'} = \mathfrak{d}_b + \mathfrak{d}_c$	$(\mathfrak{d}_{\pi''} = \mathfrak{d}_c + \mathfrak{d}_a)$
	$\mathfrak{d}_{\alpha'} = \mathfrak{d}_a$	$(\mathfrak{d}_{\alpha''} = \mathfrak{d}_b).$

Die \mathfrak{d} -Vektoren stehen untereinander in der Beziehung

$$\mathfrak{d}_\alpha + \mathfrak{d}_\pi = \mathfrak{d}_\gamma = \mathfrak{d}_{\alpha'} + \mathfrak{d}_{\pi'},$$

woraus die einfache Volumgesetzmäßigkeit folgt

$$\frac{1}{Z_\alpha} + \frac{1}{Z_\pi} = \frac{1}{Z_\gamma} - 2 = \frac{1}{Z_{\alpha'}} + \frac{1}{Z_{\pi'}}.$$

Aus der Formel (45) ist in besonders übersichtlicher Weise das Verhalten der Hemieder

1. in den Grenzfällen $\mathfrak{D}_a = 0, \mathfrak{D}_b = 0, \mathfrak{D}_c = 0$ (Randformen),

2. in den Grenzfällen $m = 2$ und $n = 2$ (wirtelige und rhombische Gruppe) abzulesen.

1. Aus den Grenzbedingungen (47), die auch in der Form

$$|\mathfrak{d}_a| = \infty, |\mathfrak{d}_b| = \infty, |\mathfrak{d}_c| = \infty$$

zu schreiben sind, folgt, daß der Vektor \mathfrak{d} , wenn er die betreffende Komponente enthält, im Grenzfall den Wert unendlich annimmt. Für $|\mathfrak{d}| = \infty$ verschwindet die relative Volumzunahme Z , d. h. das Hemieder geht in die Randform des Holoeders über.

2. Die Spezialisierung der Formel für die wirtelige und rhombische Gruppe erkennt man am besten aus den durch Einsetzen des Wertes $\mathfrak{D}_a + \mathfrak{S} + \mathfrak{D}_c$ für \mathfrak{F} umgeformten Ausdrücken. Da für $m = 2$ der Vektor \mathfrak{S} auf \mathfrak{d}_c und für $n = 2$ auf \mathfrak{d}_a und \mathfrak{d}_c senkrecht steht (S. 341 u. 342), müssen die skalaren Produkte $\mathfrak{S}\mathfrak{d}_c$ bzw. $\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a$ und $\mathfrak{S}\mathfrak{d}_c$ verschwinden. Die Formeln sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Volumengesetze der Hemieder.

	Regulär	Wirtelig	Rhombisch
Entartung	--	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_c = 0$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a = \mathfrak{S}\mathfrak{d}_c = 0, \mathfrak{S}\mathfrak{d}_b = 1$
$\frac{1}{Z'}$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a + \mathfrak{S}\mathfrak{d}_b + \mathfrak{S}\mathfrak{d}_c$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a + \mathfrak{S}\mathfrak{d}_b$	1
$\frac{1}{Z_{\pi'}}$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a + \mathfrak{S}\mathfrak{d}_b - 1$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a + \mathfrak{S}\mathfrak{d}_b - 1$	0
$\frac{1}{Z_{\pi}}$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_c - 1$	- 1	- 1
$\frac{1}{Z_{\pi'}}$	$(\mathfrak{S}\mathfrak{d}_b + \mathfrak{S}\mathfrak{d}_c - 1)^1$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_b - 1$	wie $\frac{1}{Z_{\pi'}}$
$\frac{1}{Z_{\pi'}}$	$(\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a - 1)^1$	$\mathfrak{S}\mathfrak{d}_a - 1$	wie $\frac{1}{Z_{\pi'}}$

Am meisten interessieren in der Tabelle 2 die Werte 0 und - 1 für $\frac{1}{Z}$, sie zeigen an, daß die betreffende Hemiederklasse nur offene Formen besitzt.

Man erkennt, daß die π -Hemiedrie bereits in der wirteligen Gruppe entartet (Hemimorphie):

$$\{C_{nv}\} = \{D_{nh}\} (1 - 1) = 0.$$

Im Grenzfall $n = 2$ entartet außerdem noch die π -Hemiedrie:

$$\{C_{2h}\} = \{V_h\} \left(1 - \frac{1}{0}\right) = \infty,$$

d. h. das Volumen der monoklin-prismatischen Formen ist unendlich.

Allein die γ -Hemiedrie liefert in der rhombischen Gruppe noch eine geschlossene Form (rhomb. Bisphenoid):

$$\{V\} = \{V_h\} (1 + 1) = 2 \{V_h\},$$

welche stets das doppelte Volumen wie das zugehörige Holoeder besitzt.

¹⁾ Im allgemeinen Fall ($m > 2$) nicht möglich.

Zum Schluß seien noch einige zusammenfassende Bemerkungen an die vollständige Volumformel der Hemieder geknüpft:

$$(45a) \quad \{\text{Hemieder}\} = \frac{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{6} \{a_f b_f c_f\} \cdot \left(1 + \frac{1}{\mathfrak{F}b - 2}\right)}.$$

Durch die Angabe der Fundamentalachsen a_f, b_f, c_f ist das Achsen-system (gekennzeichnet durch den Wert von m bzw. n) und die Flächen-lage (Flächenvektor \mathfrak{F}), durch die Angabe des Hemiedervektors b die Hemiederklasse des Polyeders gegeben. Die Einteilung der Formen nach dem Wert von m und dem Charakter von b ist daher die natürliche Systematik der Hemieder.

Das Unendlichwerden des Hemiedervektors b in bestimmten Grenzfällen zeigt den Übergang des Hemieders in eine holoadrische Randform an. Man kann nun in einem weiteren Sinn sagen, daß die vollständige Hemiederformel (45a) auch für die Holoeder gilt, und die Holoederklasse durch einen b -Vektor charakterisiert ist, der bei beliebiger Lage den Wert $|b| = \infty$ besitzt.

3. Reziproke und symmetrische Formen.

Die Hemiederformel

$$Z = \frac{1}{\mathfrak{F}b - 2}$$

ist in bezug auf die Vektoren \mathfrak{F} und b symmetrisch gebaut. Es folgt daraus ganz allgemein, daß zwei Formen der gleichen Hemiederklasse, die durch \mathfrak{F}, b und \mathfrak{F}', b' charakterisiert sein mögen, gleiches Z besitzen, wenn \mathfrak{F}' in die Richtung von b und b' in die Richtung von \mathfrak{F} fällt.

Der allgemeinen Lage von \mathfrak{F} entspricht der Hemiedervektor

$$b_\gamma = b_a + b_b + b_c.$$

Zwei Formen, bei denen die Richtungen von \mathfrak{F} und b_γ gerade vertauscht sind, nennen wir reziproke Formen.

Die Reziprozitätsbedingung lautet in symbolischer Schreibweise

$$\mathfrak{F}' = k b_\gamma.$$

Um \mathfrak{F}' mit b_γ vergleichen zu können, gehen wir auf die Formel

$$(16a) \quad \mathfrak{F} = (\mathfrak{D}_a \mathfrak{A}_f) a_f + (\mathfrak{D}_b \mathfrak{B}_f) b_f + (\mathfrak{D}_c \mathfrak{C}_f) c_f$$

zurück. Für (16a) können wir wegen

$$a_f \parallel b_a, \mathfrak{A}_f \parallel \mathfrak{D}_a, |a_f| \cdot |\mathfrak{A}_f| = |b_a| \cdot |\mathfrak{D}_a|$$

schreiben

$$(16b) \quad \mathfrak{F} = \mathfrak{D}_a^2 b_a + \mathfrak{D}_b^2 b_b + \mathfrak{D}_c^2 b_c.$$

Ersetzen wir nun in

$$\mathfrak{F}' = \mathfrak{D}_a'^2 \mathfrak{b}_a' + \mathfrak{D}_b'^2 \mathfrak{b}_b' + \mathfrak{D}_c'^2 \mathfrak{b}_c'$$

wieder \mathfrak{b}_a' durch \mathfrak{b}_a usw., so erhalten wir durch Vergleich der beiden Vektoren

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}' &= (\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_a') \mathfrak{b}_a + (\mathfrak{D}_b \mathfrak{D}_b') \mathfrak{b}_b + (\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}_c') \mathfrak{b}_c \\ k \mathfrak{b}_\gamma &= k \mathfrak{b}_a + k \mathfrak{b}_b + k \mathfrak{b}_c \end{aligned}$$

als Bedingung für reziproke Formen:

$$(46) \quad \mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_a' = \mathfrak{D}_b \mathfrak{D}_b' = \mathfrak{D}_c \mathfrak{D}_c'$$

Wenn wir die \mathfrak{D} -Vektoren nach (18) durch die Parameter p und q ausdrücken, lautet die Bedingung:

$$\begin{aligned} (46a) \quad \frac{1 + \cos \varphi}{2} (1 - p) (1 - p') &= \frac{1 + \cos \varphi}{2} (p - q) (p' - q') \\ &= (q - (1 + p) \cos \varphi) (q' - (1 + p') \cos \varphi). \end{aligned}$$

Unter Benutzung der Vektoren der reziproken Form wird der Ausdruck für Z_γ besonders einfach. Es ist:

$$Z_\gamma = \frac{1}{\mathfrak{E} \mathfrak{b}_\gamma} = \frac{k}{\mathfrak{E} \cdot k \mathfrak{b}_\gamma} = \frac{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_a'}{\mathfrak{E} \mathfrak{F}'}$$

Wegen

$$\mathfrak{E} \mathfrak{F}' = \mathfrak{E} (\mathfrak{D}_a' + \mathfrak{E}' + \mathfrak{D}_c') = \mathfrak{E} \mathfrak{E}' \quad (\text{da } \mathfrak{E} \perp \mathfrak{D}_a' \text{ und } \perp \mathfrak{D}_c'),$$

wird

$$(47) \quad Z_\gamma = \frac{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}_a'}{\mathfrak{E} \mathfrak{E}'} = \frac{\mathfrak{D}_b \mathfrak{D}_b'}{\mathfrak{E} \mathfrak{E}'} = \frac{\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}_c'}{\mathfrak{E} \mathfrak{E}'}$$

Das Skalarprodukt $\mathfrak{E} \mathfrak{E}'$ hat nach (38) den Wert

$$\mathfrak{E} \mathfrak{E}' = \frac{1 + \cos \varphi}{2} (1 - 2 \cos \varphi) (1 + p) (1 + p'),$$

so daß (47) durch Einführung der Indizes p , q und p' , q' die Form annimmt

$$(47a) \quad Z_\gamma = \frac{1}{1 - 2 \cos \varphi} \frac{(1 - p) (1 - p')}{(1 + p) (1 + p')},$$

wo noch das Produkt im Zähler durch die gleichwertigen der Bedingung (46a) ersetzt werden kann.

Der eingangs dieses Abschnittes allgemein aufgestellte Satz, daß zwei Formen, deren \mathfrak{F} - und \mathfrak{b} -Richtungen vertauscht sind, gleiches Z besitzen, bedarf für die π -Hemiedrie noch einer Ergänzung. Da der Vektor \mathfrak{b}_π an die Ebene \mathfrak{E}_f gebunden ist, kann er nur mit der in \mathfrak{E}_f gelegenen Komponente von \mathfrak{F}

$$\mathfrak{F}_\pi = \mathfrak{D}_a^2 \mathfrak{b}_a + \mathfrak{D}_b^2 \mathfrak{b}_b = \mathfrak{F} - \mathfrak{D}_c^2 \mathfrak{b}_c$$

vertauscht werden. Die durch

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}'_{\pi} &= k \mathfrak{d}_{\pi} \\ \mathfrak{F}'_{\pi} &= (\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}'_a) \mathfrak{d}_a + (\mathfrak{D}_b \mathfrak{D}'_b) \mathfrak{d}_b = \mathfrak{F}' - (\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}'_c) \mathfrak{d}_c \\ k \mathfrak{d}_{\pi} &= k \mathfrak{d}_a + k \mathfrak{d}_b\end{aligned}$$

gegebene Vertauschungsbedingung

$$(48) \quad \mathfrak{D}_a \mathfrak{D}'_a = \mathfrak{D}_b \mathfrak{D}'_b$$

reicht aber zur eindeutigen Bestimmung der beiden Formen nicht aus. Die andere Bedingung ergibt sich aus der Umformung des Ausdrucks für Z_{π} :

$$\begin{aligned}(49) \quad \frac{1}{Z_{\pi}} + 1 &= \mathfrak{S} \mathfrak{d}_{\pi} = \frac{\mathfrak{S}}{k} \cdot k \mathfrak{d}_{\pi} = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}'_a} \cdot \mathfrak{F}'_{\pi} = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}'_a} (\mathfrak{F}' - (\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}'_c) \mathfrak{d}_c) \\ &= \frac{\mathfrak{S} \mathfrak{S}'}{\mathfrak{D}_a \mathfrak{D}'_a} \left(1 - \frac{\mathfrak{D}_c \mathfrak{D}'_c}{\mathfrak{S} \mathfrak{S}'} \cdot \mathfrak{S} \mathfrak{d}_c \right).\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist dann symmetrisch in gestrichenen und ungestrichenen Vektoren, wenn

$$(50) \quad \mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \mathfrak{S}' \mathfrak{d}'_c = \text{const.}$$

Alle Formen, für die $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$ ist, liegen in einer Zone.

Wir bezeichnen zwei Formen, die den Bedingungen (48) und (50) genügen, als symmetrische Formen der gleichen Zone $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$, und erhalten mit dieser Definition den Satz: Symmetrische Formen in der gleichen Zone $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$ haben gleiches Z_{π} .

Die gleiche Umformung läßt sich aber auch in dem Ausdruck (36) für Z_{γ} durchführen, und man erkennt, daß nicht nur die symmetrischen Formen der Zonen $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$, sondern auch die der Zonen $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_a = \text{const.}$ und $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_b = \text{const.}$ gleiches Z_{γ} haben.

Zusammenfassend sind die Gesetze so zu formulieren:

1. Reziproke Formen und symmetrische Formen haben gleiches Z_{π} .
2. Symmetrische Formen in der gleichen Zone $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$ haben außerdem gleiches Z_{π} .

Dazu tritt noch

3. Alle Formen einer Zone $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$ haben gleiches Z_{π} .

Aus 1. bis 3. folgt:

4. Symmetrische Formen der gleichen Zone $\mathfrak{S} \mathfrak{d}_c = \text{const.}$ stimmen in allen Volumenverhältnissen

α -Hemieder: π -Hemieder: γ -Hemieder: Holoeder
miteinander überein.

(Im Grenzfall werden diese Sätze trivial, denn symmetrische Formen in einer Zone $\mathfrak{S}b_c = \text{const.}$ unterscheiden sich in der wirteligen Gruppe nur durch die Stellung zum Achsensystem.)

In jeder Hemiedierklasse gibt es eine ausgezeichnete Form, bei der die Richtungen von \mathfrak{F} und b zusammenfallen. Die Bedingungen hierfür sind in der

$$\gamma\text{-Hemiedrie: } |\mathfrak{D}_a| = |\mathfrak{D}_b| = |\mathfrak{D}_c|$$

$$\pi\text{-Hemiedrie: } |\mathfrak{D}_a| = |\mathfrak{D}_b|, \mathfrak{D}_c = 0$$

$$\kappa\text{-Hemiedrie: } \mathfrak{D}_a = 0, \mathfrak{D}_b = 0.$$

Diese Formen haben den größten Wert von Z ; das zugehörige Holoeder besitzt lauter gleiche Flächenwinkel.

Auf die Darstellung der Hemiediergesetze durch gnomonische Projektion soll hier verzichtet werden, da sie eine größere Rechnung erfordert, ohne neue Gesichtspunkte zu bringen.

4. Die tetartoedriscen Formen.

Gleichzeitige Anwendung zweier Hemiedrien liefert die Tetartoeder. Alle möglichen Kombinationen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Die Tetartoederklassen.

	Rhombisch	Wirtelig	Regulär
$\gamma\pi = \pi\kappa = \kappa\gamma$	C_2	C_n	$(T = O_3)$
$\pi\pi'$	S_2	S_n	
$\pi\kappa'$	C_h	$(C_{\frac{n}{2}h})$	
$\kappa\pi'$ und $\kappa\kappa'$	C_n	$(C_{\frac{n}{2}r})$	
$\gamma\pi' = \pi'\kappa' = \kappa'\gamma$	C_2	$(D_{\frac{n}{2}})$	

Die Zusammengehörigkeit zwischen κ, π, γ und κ', π', γ zeigt sich hier darin, daß sie zu je zweien das gleiche Tetartoeder ergeben.

Alle Kombinationen mit κ und κ' liefern, abgesehen vom Grenzfall, keine Tetartoeder, sondern Hemieder von niedrigerer Zähligkeit (vgl. S. 347).

Im Grenzfall $n = 2$ sind die Kombinationen $\pi\kappa$ mit $\pi'\kappa'$, und $\pi\kappa'$ mit $\kappa\pi'$ identisch wegen der Vertauschbarkeit der Achsen.

Was übrig bleibt, sind die Kombinationen

$\pi\pi$ in der wirteligen und rhombischen,

$\pi\pi'$ „ „ „ „ „

$\pi\pi'$ in der rhombischen Gruppe,

und diese sind nach S. 347 als die Hemieder der Pseudoholoeder C_{nh} aufzufassen.

Wir fassen zusammen: Die Formen der im kristallographischen Sinne selbständigen Tetartoederklassen sind Pseudo-Hemieder; im geometrischen Sinne gibt es überhaupt keine Tetartoeder.

Die allgemeine Volumformel (45 a) beherrscht also das gesamte Formen- gebiet der gleichflächigen Polyeder.

Anhang. Die kristallographischen Formen.

Aus der Gesamtheit der gleichflächigen Polyeder sind die kristallographischen Formen durch das Gesetz von der Rationalität der Indizes herausgehoben.

Dieses verlangt

$$\text{regulär: } \cos \varphi = \cos \frac{2\pi}{m} = \text{rational} \quad m = 3, 4$$

$$\text{wirtelig: } \cos \psi = \cos \frac{2\pi}{n} = \text{rational} \quad n = 3, 4, 6.$$

Die kristallographischen Symmetrieklassen, die aus den Tabellen 1 und 3 zu entnehmen sind, seien in der folgenden Tabelle 4 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 4.

Die kristallographischen Symmetrieklassen.

Rhombisch		Wirtelig			Regulär		
Holoeder	V_h	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}	O_{3h}	O_{4h}	
γ^-	Hemieder	V	D_3	D_4	D_6	O_3	O_4
π^-		C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{6h}	T_h	
π^-		C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}		
π^l-				D_{2d}	D_{3d}		
$\pi \pi^-$	Tetartoeder	C_2	C_3	C_4	C_6		
$\pi \pi^l-$		S_2		S_4	S_6		
$\pi \pi^l-$		C_h					

Monoklines und triklines System bilden innerhalb der rhombischen Gruppe die pseudo-holoedrischen und pseudo-hemie-

drischen Formen. Nicht in der Tabelle vorhanden ist nur die asymmetrische Klasse.

Die hier durchgeführte Ableitung der Kristallklassen aus dem Typus des regulären Holoeders dürfte im Sinne der kürzlich von V. Goldschmidt¹⁾ geäußerten Gedanken anschaulicher sein als der umgekehrte, von den niedrigsten Symmetrien ausgehende Weg, weil sie eine natürliche Gruppierung der Formen bedingt.

Über die Volumengesetze der kristallographischen Formen ist noch folgendes zu sagen:

Alle auf das gleiche Achsensystem zu beziehenden Formen stehen in rationalem Volumverhältnis zueinander. Die Formen mit den einfachsten Indizes haben auch das einfachste Volumen.

Es verhalten sich z. B., wie aus Fig. 2 hervorgeht, die Volumina von Oktaeder (Punkt C) zu Rhombendodekaeder (B_4) zu Hexaeder (A_4) wie

$$\frac{1}{6} : \frac{1}{4} : 1 = 2 : 3 : 12.$$

Bei den Hemiedern sind die Werte von $\frac{1}{Z}$ für einfache Indizes häufig ganzzahlig, so daß sich die Volumina von Hemieder und Holoeder wie aufeinander folgende ganze Zahlen verhalten.

Z. B. sind im kubischen System ($m=4$) die einfachsten allgemeinen Formen die beiden reziproken Formen

$$\{321\}, \text{ d. h. Flächenlage } \mathfrak{F} = \mathfrak{A}_1 + \frac{2}{3}\mathfrak{A}_2 + \frac{1}{3}\mathfrak{A}_3 \text{ und}$$

$$\{531\}, \quad \quad \quad \mathfrak{F}' = \mathfrak{A}_1 + \frac{3}{5}\mathfrak{A}_2 + \frac{1}{5}\mathfrak{A}_3.$$

Aus den Werten:

$$\mathfrak{S}b_a = 5, \quad \mathfrak{S}b_b = 10, \quad \mathfrak{S}b_c = 5 \text{ und } \mathfrak{S}'b'_a = 8, \quad \mathfrak{S}'b'_b = 4, \quad \mathfrak{S}'b'_c = 8$$

erhalten wir die Volumverhältnisse

$$\begin{array}{lll} \frac{\pi\{321\}}{\{321\}} = \frac{5}{4}, & \frac{\pi\{321\}}{\{321\}} = \frac{15}{14}, & \frac{\gamma\{321\}}{\{321\}} = \frac{21}{20} \\ \frac{\pi\{531\}}{\{531\}} = \frac{8}{7}, & \frac{\pi\{531\}}{\{531\}} = \frac{12}{11}, & \frac{\gamma\{531\}}{\{531\}} = \frac{21}{20}. \end{array}$$

Zusammenfassung.

Die gleichflächigen Polyeder lassen sich in vektorieller Schreibweise durch eine symbolische Volumformel darstellen, aus der alle wesentlichen Eigenschaften der Formen abzulesen sind.

Die Einteilung der gleichflächigen Polyeder erfolgt nach den charakteristischen Bestimmungsgrößen: Fundamentalachsen und Hemiedervektor, in Achsensysteme (Kristallsysteme) und Klassen.

1) V. Goldschmidt, Ctrblt. Min. (A) 1930, 477.

Die allgemeinste Lage der Fundamentalachsen besitzen die Polyeder der regulären Gruppe;

den oberen Grenzfall der regulären Polyeder bildet die Kugel, den unteren die wirtelige Gruppe, welche ihrerseits als Grenzfall die rhombische Gruppe enthält.

Nach dem Charakter des Hemiedervektors werden die Polyeder eines Achsensystems in eine Holoeder- und mehrere Hemiederklassen eingeteilt.

Kristallographisch sind außerdem noch Tetartoederklassen möglich, deren Formen sich jedoch von höher symmetrischen nur durch die Stellung zum Achsensystem unterscheiden.

Das Volumengesetz der Holoeder ist in einfachster Weise graphisch darzustellen.

Meinem Freunde, Privatdoz. Dr. H. Bethe in München, bin ich für wertvolle Ratschläge bei der mathematischen Durchführung der Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M.,
Institut für physikalische Chemie der Universität.

Eingegangen den 15. Okt. 1930.

Translationen an einigen künstlichen Kristallen.

Von

O. Mügge in Göttingen.

(Mit 3 Textfiguren.)

1. Hexagonales Jodsilber	359
2. Borneol	360
3. Pinoglykol	361
4. Acet-2, 4-dichloranilid	362
5. <i>p</i> -Xylidendichlorid	363
6. Pinocamphonoxim	363
7. Oxim $C_{10}H_{16}O_2NOH$	364
8. 2-, 4-, 6-Tribromtoluol	365
9. Isobenzil	366
10. Inaktives Sobrerol	367
11. Propionylmenthylamin A	368
12. Arsenmethylsäure	369

1. Hexagonales Jodsilber.

Bei Beanspruchung auf Druck parallel einer Richtung in (0001) tritt Translation ein; die Flächen ($h0\bar{h}l$) bedecken sich mit Translationsstreifen, während (0001) äußerst glänzend und frei von Streifen bleibt; es ist also $T = (0001)$.

Spaltblättchen nach (0001) verbiegen sich sehr leicht, eine bevorzugte Biegungsachse ist dabei nicht zu erkennen und da auch regelmäßige Druck- und Schlagfiguren auf (0001) nicht zu erhalten sind, scheinen die Richtungen in (0001) für t nahezu gleichberechtigt zu sein.

In der Nähe verbogener Stellen bemerkt man durch (0001) fast stets Störungen der Interferenzfigur (Zweiachsigkeit bis $2E = 20^\circ$ bei wechselnder Lage der Achsenebene). Dabei fällt auf, daß die Interferenzfarben ungewöhnlich sind; zwischen Mittelpunkt und erstem Ring ist die Färbung grünlichgelb (statt farblos), der erste Ring auf der Innenseite rötlichviolett, auf der Außenseite schwärzlich, dann grün (gelb fehlt), der zweite Ring ist innen rot, außen grün, der dritte dann annähernd ebenso. Die Brechungsindizes scheinen bisher nicht bestimmt zu sein.

2. Borneol.

Die Kristalle sind anscheinend identisch mit den bei Groth¹⁾ beschriebenen, die nach Mitteilung von Wyruboff²⁾ monoklin sein sollen, wobei die an sich schon sehr schwach doppelbrechenden Kristalle durch die Spaltfläche infolge lamellarer Zwillingsverwachsung nahezu einachsig erscheinen sollen, während in Wirklichkeit auf derselben Fläche eine Bisektrix mit großem Achsenwinkel senkrecht stünde.

Nach Messungen an den mir von Herrn Wallach zur Verfügung gestellten Kristallen liegt keine Veranlassung vor, sie nicht für hexagonal zu halten. Sie sind dicktaflig nach der Spaltfläche und es macht sich in der Verteilung und Neigung der Seitenflächen keine Abweichung von hexagonaler Holoedrie bemerklich. Da aber die auftretenden Pyramidenflächen alle derselben Ordnung angehören und immerhin nicht sehr zahlreiche Kristalle untersucht werden konnten, wäre es nicht unmöglich, daß bei Untersuchung reichlicheren Materials sich auch Flächen pyramidalen Lage in nur trigonaler Verteilung finden könnten. Es sind deshalb die beobachteten Pyramiden als solche zweiter Stellung genommen.

Die Reflexe sämtlicher Flächen mit Ausnahme von (0004) waren nur sehr mäßig. Die an allen Kristallen vorhandene und am größten entwickelte Fläche neigt zu (0004) unter $72^{\circ}52'$; gibt man ihr das Zeichen (44 $\bar{2}$ 1), so wird

$$c = 1,6220$$

und die beobachteten Formen erhalten die Indizes (0004), (44 $\bar{2}$ 0), (44 $\bar{2}$ 1), (44 $\bar{2}$ 2), (44 $\bar{2}$ 3).

Gemessen	Berechnet
0004 : 44 $\bar{2}$ 1 = $72^{\circ}52'$	—
0004 : 44 $\bar{2}$ 2 = 58 32	$58^{\circ}21'$
0004 : 44 $\bar{2}$ 3 = 46 34	47 42
0004 : 44 $\bar{2}$ 0 = 89 53	90 00

Optisches. Platten von 4 mm Dicke erscheinen durch (0004) vollkommen isotrop, zeigen zugleich u. d. M. in konvergentem Licht keine pur von Interferenzkurven (auch nicht im Na-Licht). Kristalle von zirka 8 mm Dicke in der Richtung senkrecht (44 $\bar{2}$ 0) durch dieses gesehen hellen aber zwischen gekreuzten Nikols ganz regelmäßig mit weiß bis gelb I. Ordnung auf, parallel der Kante zu (0004) liegt stets c. Die Kristalle sind also außerordentlich schwach negativ doppelbrechend, $A = -0,00005$ zirka, und da die Kristalle durch (0004) gesehen ganz frei von Spannungen erscheinen und durch sämtliche Prismenflächen ganz

1) Chem. Krist. III, 744, 745.

2) Das. S. 673, Anm. 2.

regelmäßig parallel der Kante zu (0004) auslöschen, auch keine Unterschiede in der Stärke der Doppelbrechung erkennen lassen, liegt auch in optischer Hinsicht keine Veranlassung vor, an hexagonaler Symmetrie und optischer Einachsigkeit zu zweifeln. Eine so niedrige Doppelbrechung (zirka $\frac{1}{200}$ der des Quarzes!) ist bisher kaum bekannt, trotzdem sind die Interferenzfarben von Gelb I. Ordnung abwärts merklich normal. In dem Ausdruck für die Dispersion der Doppelbrechung $N = \frac{AD}{AF - AC}$ ist hier AD sehr

klein, da trotzdem N einen von Null erheblich verschiedenen Wert hat, muß auch $AF - AC$ einen ungewöhnlich kleinen Wert haben.

Kohäsion. Hierin ähneln die Kristalle denen des hexagonalen Jodsilbers. Sie lassen sich leicht verbiegen, wobei (0004) glatt bleibt, während die Randflächen durch Streifung nach (0004) schnell zu Messungen unbrauchbar werden. Reine Translation, etwa durch Aufsetzen einer feinen Messerschneide auf (0004) zu bewirken, gelingt nicht; die Substanz ist sehr zäh, stets tritt Verbiegung ein und durch (0004) erscheinen sehr schwach doppelbrechende z. T. etwas streifenförmige Partien von wechselnder Richtung. Eine bevorzugte Translationsrichtung in $T = (0001)$ scheint auch nach dem Verhalten gegen Schlag und Druck nicht vorhanden zu sein. Auf Gleitung nach (0004) hat auch schon O. Lehmann geschlossen¹⁾.

3. Pinolglykol. $C_{10}H_{16}O(OH)$.

Monoklin: $a : b : c = 0,8400 : 1 : 0,7692$, $\beta = 89^\circ 03'$.

Formen: (010), ($\bar{1}01$), (101), (110), (011). Taflig nach (010), zuweilen gestreckt nach der Kante zu ($\bar{1}01$); (011) meist nur klein (Fig. 4).

Gemessen	Berechnet
101 : 10 $\bar{1}$ = $95^\circ 02'$	—
110 : 010 = $49^\circ 58\frac{1}{2}'$	—
110 : 10 $\bar{1}$ = $59^\circ 42'$	—
011 : 010 = $51^\circ 22'$	$52^\circ 26'$
110 : 101 = —	$58^\circ 34'$

Optisches. Auf (010) neigt die \bar{b} entsprechende Auslöschungsrichtung unter dem Winkel $\varphi = 44^\circ$ zirka zur Vertikalachse im spitzen Winkel β ; sie ist stark dispergiert mit φ rot $>$ φ blau; $c \parallel b$ ist spitze Bisektrix, der Achsenwinkel nur klein $2E = 40^\circ 40'$ (Na) mit $\varrho > \nu$. Starke gekreuzte Dispersion ist auch im Achsenbild erkennbar.

Kohäsion. Sehr vollkommene Spaltbarkeit \parallel (010). Die Kristalle verbiegen sich leicht um eine Richtung f , die senkrecht zur Kante [010:110] liegt; dabei bedecken sich die Flächen (101), ($\bar{1}01$) und namentlich (011)

¹⁾ Ann. Physik. (4) 50, 588. 1916.

mit Streifen parallel ihrer Kante zu (010), während (010) selbst glatt bleibt. Es ist also $T = (010)$, $t = [001]$.

Durch die leichte Verbiegbarkeit erklärt sich wohl die große Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Winkel für (011), das sich zugleich am stärksten mit Translationsstreifen bedeckt; es ist für (011) aber der Zonenverband zu $[101 : 1\bar{1}0]$ merklich erfüllt.

In der Fig. 4 ist die optische Orientierung und die Lage von t angedeutet, die Abweichung des Winkels β von 90° etwas übertrieben.

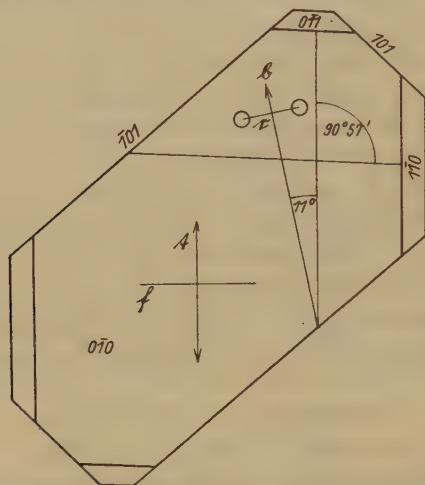


Fig. 4.

4. Acet-2, 4-dichloranilid. $C_6H_3Cl_2NH(C_2H_3O)$.

Die von Artini¹⁾ beschriebenen monoklinen Kristalle der Formen (110), (001), (011), (100) mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001) sind ein gutes Beispiel für bloße Translation. Es ist

$$T = (001), t \text{ anscheinend} = [100].$$

Die Translation läßt sich schon in freier Hand vornehmen, ohne daß (001) merklich gebogen wird, ob Translation nach beiden Richtungen in $[100]$ gleich gut erfolgt, konnte nicht festgestellt werden. Wickelt man einen Kristall in Metallfolie, bettet ihn in Ton und quetscht ihn in der hydraulischen Presse bei mäßigem Druck (2000—3000 Atm.), so zeigt sich, daß er doch auch sehr biegsam ist. (001) ist auch jetzt noch vollkommen glatt, aber bis über 90° gebogen, der Kristall fast frei von Sprüngen und so klar, daß sich durch (110) bequem feststellen läßt, daß die Aus-

1) Groth, Chem. Krist. IV, 230.

löschung der Krümmung der Kante zu (004) folgt. Dabei verläuft die Biegungsachse zuweilen ungefähr parallel dieser Kante, t scheint also nicht auf die Richtung [400] beschränkt zu sein.

Einfache Schiebungen wurden nicht beobachtet, auch nicht, wenn der Druck wesentlich senkrecht zu (100) wirkte.

Die kristallographisch ganz ähnlichen Kristalle der 2-*Cl*-, 4-*Br*-Verbindung, sowie der 2-*Br*-, 4-*Cl*- und der 2-, 4-*Br*-Verbindung¹⁾, die auch die gleiche Spaltbarkeit haben, standen mir nicht zur Verfügung.

5. *p*-Xylidendichlorid. $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl(1) \cdot CH_2Cl(4)$.

Die von Keith²⁾ beschriebenen Kristalle sind monoklin mit den Formen

$$(001) \cdot (100) \cdot (110) \cdot (104).$$

und spalten vollkommen nach (004).

Während eine Deformation aus freier Hand nicht gelang, zeigen ihre (zur Schonung der Kristallflächen in *Al*-Folie eingewickelten und in Ton eingebetteten) Kristalle schon nach schwachem Druck in der hydraulischen Presse Translationsstreifen nach (004), auch wird schwache Knickung um [040] und der Knickung entsprechende undulöse Auslöschung bemerkbar. Es ist also $T = (001)$, t bleibt unbestimmt.

6. Pinocamphonoxim. $C_{10}H_{16}NOH$.

Die bisher anscheinend nicht untersuchten Kristalle sind monoklin, holodrisch;

$$a : b : c = 1,5042 : 1 : 1,2326, \beta = 87^\circ 54'.$$

Formen: (400), (404), (40 $\bar{1}$), (410), (004); taflig nach (400), (004) nur schmal oder fehlend (Fig. 2).

Gemessen	Berechnet
400 : 40 $\bar{1}$ = 54° 55'	—
— : 410 = 56 22	—
004 : — = 88 50	—
— : 400 = 87 53	87° 54'
404 : — = 49 47	49 25
— : 410 = 68 54	68 54 $\frac{1}{2}$
40 $\bar{1}$: — = 70 04	70 02

Die Flächen (404) und (40 $\bar{1}$) tragen zuweilen flache, am Grunde von der Hauptfläche begrenzte Ätzfiguren, die symmetrisch sind nach (040); unter ihren Begrenzungsflächen wird bei beiden (004) durch gleichzeitiges Aufschimmern mit der Hauptfläche (004) erkennbar.

1) Groth, l. c. 234, 232.

2) W. Keith, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 6, 204. 1889.

Optisches. Es ist $b \parallel b$; die c entsprechende Auslöschungsrichtung in (010) ist zur Achse c unter 33° geneigt im stumpfen Winkel β . Optische Achsen in (010), eine optische Achse tritt durch (100) etwas schief aus; durch (101) (Absonderungsfläche) ist die positive Bisectrix mit großem Achsenwinkel sichtbar, nicht erkennbar ob stumpf oder spitz. Dispersion der optischen Achsen und Mittellinien schwach, Doppelbrechung sehr stark. Durch ein von (101) und $(\bar{1}00)$ gebildetes Prisma konnte annähernd ermittelt werden $\beta = 1,547$ (gelb).

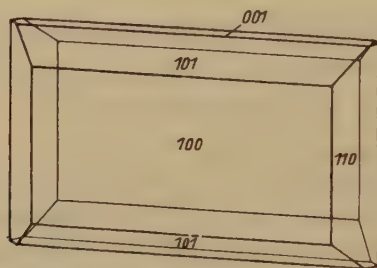


Fig. 2.

Kohäsion. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen, deutlich auch nach (101) und $(10\bar{1})$; letztere beide haben etwas den Charakter faseriger Bruchflächen. Translation längs $T = (100)$ gestattet etwas Fältelung und Knickung um $f = [010]$, infolge deren in Schnitten $\parallel (010)$ speichenförmige Partien wechselnder Auslöschung erscheinen, auch windschiefes Verbiegen der Spaltfläche (100) wurde beobachtet. Die Translation scheint nicht auf die Richtung $t = [001]$ beschränkt zu sein, da man auch Streifung nach (100) auf (110) hervorrufen kann. Die Plastizität ist aber nicht sehr auffallend, auch nicht bei höheren Drucken (einige 1000 Atm).

7. Oxim. $C_{10}H_{16}O_3NOH$.

Rhombisch, anscheinend holodrisch;

$$a : b : c = 0,900 : 1 : 1,063.$$

Formen: (111), (331), (001), (301), (100).

Habitus ziemlich spitz pyramidal, herrschend gewöhnlich (111); (331) meist streifig nach (001), die anderen Formen seltener, auch (001) zuweilen fehlend. Die Flächen der Pyramiden schwanken auch bei ganz guten Reflexen in ihrer Neigung zu (001) ungewöhnlich stark (auch für Fläche und Gegenfläche); das ist vielleicht die Folge der großen Translationsfähigkeit nach (001)¹⁾. Der Berechnung des Achsenverhältnisses

1) Die Kristalle waren nicht mehr unberührt, bei den früheren Untersuchungen daran scheint ihre leichte Deformierbarkeit nicht beachtet zu sein.

wurden daher Elemente zugrunde gelegt, die durch die Translation in ihrer Neigung zu anderen nicht verändert werden, nämlich die Neigung eines als (304) angenommenen Makrodomas zu (004) und der ebene Winkel $[110]:[1\bar{1}0]$ in (004), der u. d. M. mit leidlicher Genauigkeit gemessen werden konnte. Das so gewonnene Achsenverhältnis ist zwar nicht sehr genau, aber wohl gesichert gegen größere Fehler, wie auch die Winkeltabelle zeigt.

	Beobachtet	Berechnet
111 : 004 =	57° 33'	57° 49'
— : 100 =	50 55	51 02
111 : $\bar{1}11$ =	78 09	77 56
304 : 004 =	* 74 44	—
$[110]:[1\bar{1}0]$ =	* 84 00	—
100 : 001 =	90 02	90 00
334 : 001 =	77—79°	78 09

Optisches. Lichtgelblich; $\parallel a$ und $\parallel c$ farblos, $\parallel b$ licht gelb. Das durch (004) im homogenen Licht sichtbare Interferenzkurvensystem zeigt, daß eine optische Symmetrieachse auf (004) senkrecht steht, die beiden anderen $\parallel a$ und b verlaufen. Auf (100) erfolgt die Auslöschung parallel der Kante zu (004). In Schnitten $\parallel a$, schräg zu (004), wie man sie mit feinem Messer leicht herstellen kann, wird eine optische Achse sichtbar, Achsenebene $\parallel (100)$, Achsenwinkel groß, Doppelbrechung sehr stark.

Kohäsion. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (004), danach auch sehr leichte Translation; ausgezeichnete Translationsrichtung b , Fältelung sehr leicht um a . Beim Aufsetzen der Messerschneide auf (004) parallel a erscheinen die Kristalle sehr weich und plastisch, beim Aufsetzen parallel b spröde. Also $T = (001)$, $t = [010]$, $f = [100]$.

8. 2-, 4-, 6-Tribromtoluol. $C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$

Nach F. M. Jaeger¹⁾ sind die Kristalle monoklin, gestreckt nach der zweizähligen Achse, selten mit Endflächen an derselben und aus diesem Grunde wie auch wegen äußerst leichter Gleitung nach (010) schwierig zu messen.

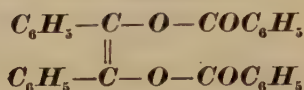
Ich verdanke Herrn Jaeger einige Kristalle, an denen nur 2 Flächen ($h0l$) meßbar waren, die eine vollkommene Spaltfläche, die andere unter $58\frac{3}{4}^\circ$ dazu geneigt, also wohl (100) und (004) entsprechend. Nach der letzteren wurde, wie auch von Jaeger, Zwillingsbildung beobachtet. Auf der Spaltfläche (100) tritt eine Bisektrix mit zirka 45° Schiefe aus, Achsenebene senkrecht (010). Weitere optische Feststellungen konnten nicht gemacht werden.

1) Z. Krist. 38, 570. 1904.

Jaegers Angaben über die Gleitung sind nach meinen Beobachtungen so zu verstehen, daß die Kristalle sich leicht um die Richtung $[100:010]=[001]$ verbiegen, und zwar unter Translation nach der Spaltfläche (100); die zweizählige Achse ist Translationsrichtung, also

$$T=(100), t=[010].$$

9. Isobenzil.



Die Kristalle sind nach Bowman¹⁾ monoklin, hemimorph und dadurch ausgezeichnet, daß sie zweierlei Zwillinge bilden: 1. es sind zwei gleiche Kristalle hemitrop nach (100) verbunden; 2. es sind zwei enantiomorphe hemitrop nach (100) verbunden. Da Bowman bemerkt »dieselbe Fläche (100) scheint sich auch als Gleitfläche zu verhalten; es entstehen dadurch Zwillinge nach dem zweiten Gesetz«, schien es mir von Interesse, diese Gleitung näher zu untersuchen, denn in dem einzigen Falle, wo bisher einfache Schiebungen an einem enantiomorphen Kristall daraufhin geprüft wurden, nämlich am Magnesiumditartrat-Tetrahydrat $Mg(C_4H_5O_6)_2 \cdot 4H_2O$ zeigte sich, daß die Kristalle durch die einfache Schiebung mit $K_1=(110)$, $\sigma_2=[110]$ zwar die Gestalt der enantiomorphen Modifikation annehmen, nicht aber die mit deren chemischer Konstitution verbundenen physikalischen Eigenschaften. Da Bowman die Elemente der einfachen Schiebung nicht angibt, wurde zunächst versucht, diese zu ermitteln. Für Übersendung hinreichenden Materials bin ich Herrn Bowman zu Dank verpflichtet.

Die Kristalle zeigten die Hemimorphie z. T. recht gut; es gelang leicht, auf (001) feine Streifen zu erzeugen, die der Kante zu (100) parallel liefen, indessen war es nicht möglich, sie auf (111) bzw. (111) und auf (011) und (011) zu verfolgen: Auch auf (001) waren die Streifen stets so fein, daß ihre Begrenzung nicht ermittelt werden konnte, nicht einmal der Sinn ihrer Abweichung von (001); auch waren die Druckstellen und ihre Umgebung stets zylindrisch verbogen mit der Zylinderachse parallel [010]. Auch optisch machten sich die Lamellen weder durch (001) noch durch (110) und (110) durch abweichende Orientierung bemerkbar, höchstens war an der Grenze der Lamellen Totalreflexion zu bemerken, die ja auch durch Spaltrisse nach (100) bewirkt sein konnte.

Unter diesen Umständen wurde untersucht, ob Veränderungen der Interferenzfigur durch (100) an solchen Spaltstücken nach (100) fest-

1) Z. Krist. **31**, 386. 1899.

2) Johnsen, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **23**, 249. 1907.

zustellen waren, die auf der anliegenden Fläche (004) deutliche Gleitstreifung trugen. An dünnen Spaltblättchen nach (100) beobachtet man in konvergentem *Na*-Licht den schiefen Austritt einer Bisektrix mit engen Kurven gleichen Gangunterschiedes¹⁾. An Spaltungsplättchen mit Lamellen konnte in keinem Falle eine Störung dieses Kurvensystems beobachtet werden, wie zu erwarten wäre, wenn die eingelagerten Lamellen Zwillingsorientierung nach (100) hätten, denn die Zwillingsbildung würde eine Durchkreuzung der in (010) liegenden optischen Symmetrieachsen unter zirka 109° bewirken. In Übereinstimmung damit zeigten sich auch in Schnitten durch Kristalle mit Lamellen, die (allerdings nur annähernd) nach (040) geführt waren, keine optisch abweichend orientierten Streifen. Schließlich waren auch an den zahllosen Bruchstücken und Spaltblättchen eines nach Einbettung in Ton stark in der Presse gequetschten Kristalls wohl feine Lamellen zu erkennen, aber nicht solche mit abweichender optischer Orientierung.

Ich halte es danach für wahrscheinlich, daß die von Bowman beobachtete Gleitung nur Translation war und daß seine Bemerkung, daß durch die Gleitung *r*-Kristalle zu linken werden und umgekehrt, nur daran erinnern soll, daß durch einfache Schiebung *r*-Formen in *l*-Formen übergehen würden.

10. Inaktives Sobrerol (Pinolhydrat). $C_{10}H_{18}O_2$.

Die vorliegenden Kristalle stimmen nach Achenverhältnis, Formen und Habitus mit den von Miers und Pope²⁾ beschriebenen überein; ebenso in der optischen Orientierung, nur scheint der Winkel der optischen Achsen um $c = b$ erheblich größer als rund 45° zu sein, vielmehr nach der geringen Krümmung der Hyperbeln um die positive Mittellinie $c = a$ nicht weit von 90° . Die Dispersion um diese (wohl stumpfe) Mittellinie ist anscheinend $\rho > \nu$ (sehr schwach). Die Doppelbrechung sehr stark.

Die Kristalle zeigen nach Miers und Pope keine so deutliche Gleitfläche wie das aktive Sobrerol, von dem sie (bei monokliner Hemimorphie

1) Die optischen Achsen liegen normalsymmetrisch; im weißen Licht erscheinen die Kurven gleichen Gangunterschiedes mit ungewöhnlichen Farben (licht rot und licht grün, gelb fast fehlend). Zur schnellen Orientierung empfiehlt sich namentlich die Beobachtung durch (110); hier neigt die Auslöschungsrichtung c' unter 27° zur Kante zu (110) im stumpfen Winkel der Kante zu (004) für *Na*-Licht, im weißen Licht fällt die starke Dispersion $c:c' \text{ rot} > c:c' \text{ blau}$ auf; sie scheint nicht so sehr durch die allerdings merkliche Dispersion der optischen Symmetrieachsen bewirkt als durch die starke Dispersion der optischen Achse, die durch (004) austritt. Durch (004) tritt die optische Normale (b) am Rande des Gesichtsfeldes aus.

2) Z. Krist. 20, 322. 1892.

angeben, daß sie »sehr biegsam mit der Basis als Gleitfläche« sind. Diese Angaben für aktives Sobrerol konnten nicht nachgeprüft werden. Am inaktiven Sobrerol (rhombisch) ist $a = (100)$ sehr gute Spaltfläche, zugleich Translationsebene mit $t = [010]$ und $f = [001]$. Durch Aufsetzen des Messers auf (100) mit der Schneide parallel $c = [001]$ lassen sich die Kristalle leicht zerschneiden, wobei (110) sehr streifig parallel T wird, während beim Aufsetzen der Schneide parallel $b \doteq [010]$ muschlig-streifige Bruchflächen ungefähr von der Lage (001) entstehen.

11. Propionylmenthylamin A. $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_2$.

Schmelzpunkt $451^{\circ}1$)

Bisher kristallographisch anscheinend nicht untersucht.

Monoklin, holodrisch.

$$a:b:c = 1,0492:1:0,5766. \quad \beta = 89^{\circ}24'.$$

$$(100), (110), (010), (011), (121), (101).$$

Meist dicktaflig nach (100) oder prismatisch, stets gestreckt nach c , gute Endflächen selten und meist unregelmäßig verteilt (Fig. 3).

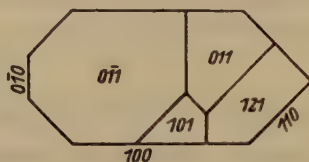


Fig. 3.

Gemessen	Berechnet
$100:110 = *46^{\circ}22\frac{1}{2}'$	—
— : $011 = *89\ 29$	—
$010:— = *60\ 02$	—
$101:100 = 60\ 47$	$60^{\circ}49'$
$011:110 = 68\ 34$	$68\ 25$
$011:\bar{1}10 = 69\ 20$	$69\ 41$
$121:010 = 44\ 46$	$44\ 53$
— : $100 = 69\ 52\frac{1}{2}$	$69\ 54$
— : $\bar{1}10 = 74\ 30\frac{1}{2}$	$73\ 55$
— : $110 = 44\ 47\frac{1}{2}$	$44\ 23$
— : $101 = 45\ 49$	$45\ 07$

In einem Kristall erschienen durch (100) wenige scharf gradlinige Lamellen, deren Spuren der Kante zu (011) parallel verlaufen. Obwohl

1) Max Kuthe, Dissert. Göttingen, Dessau 1893, S. 26

2) Nur ungefähr meßbar, da der Kristall hier merklich verbogen.

(011) nahezu senkrecht zu (100) steht, zeigen diese Lamellen keine selbständige Auslöschung durch (100) und da sie zugleich auf (100) keine Spur abweichender Begrenzung erkennen lassen, handelt es sich vermutlich um Zwillingslamellen nach der Kante $[011:100]$, die nach einer schräg zu (100) gelegenen Fläche dieser Zone eingelagert sind. Im konvergenten Licht machen sich die Lamellen durch (100) nur dadurch bemerklich, daß in dem im übrigen normalen Interferenzbilde die schwarze Barre parallel zur Spur der optischen Achsenebene fehlt. Dieser Kristall war zugleich der einzige, der die Form einer dünnen Tafel mit vorherrschenden Randflächen (011) hatte.

Ebene der optischen Achsen normalsymmetrisch, zur Vertikalachse unter etwa 21° geneigt im spitzen Winkel β . $2E$ geschätzt auf 80° , Doppelbrechung negativ, stark. Auf (100) treten die optischen Achsen mit Objektiv 7 am Rande des Gesichtsfeldes in Luft nicht mehr ganz aus.

Vollkommene Spaltbarkeit parallel (100); nach dieser Fläche auch Translation mit $[004]$ als Translationsrichtung; um $b = [010]$ leicht verbiegsam, wobei (110) und (010) von Streifung frei bleiben und die Auslöschung auf (010) der Biegung unter dem Winkel von zirka 21° folgt. Leicht schneidbar nach (010), nicht merklich drillbar um $c = [004]$.

Also $T = (100)$, $t = [004]$, $f = [010]$.

12. Arsenmethylsäure. $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$.

Dufet¹⁾ bemerkt bei der Beschreibung der monoklinen Kristalle [taflig nach (001), gestreckt nach der Klinoachse], daß sie weich und biegsam seien. An Kristallen die Herr Dufet mir freundlichst übersandte, konnte Paul Fischer folgendes feststellen.

Hochgradige Translationsfähigkeit nach der Spaltfläche (004), leicht biegsam um die Klinoachse, wobei die meist größer entwickelten Flächen ($h0l$), namentlich (100), frei von Streifung bleiben, Translationsrichtung also $[010]$. Das auf (001) parallel zur Klinoachse aufgesetzte Messer dringt leicht ein und schiebt bis zu 6 mm breite Streifen vor sich her ohne ihre optische Orientierung zu verändern. Erhebliche Unterschiede der Ritzbarkeit auf (001) in Richtung der Klino- und Orthoachse, nicht für Richtung und Gegenrichtung. Die Schlagfigur auf (001) besteht aus drei Strahlen; der Hauptstrahl $\parallel (010)$, Seitenzweige $\parallel (hhl)$, zum Hauptstrahl unter 33° beiderseits geneigt, alle sich etwas faserig zerteilend und in geringen Abständen sich hypoparallel wiederholend.

Eingegangen den 14. November 1930.

1) Dufet, Bl. Soc. Min. 25, 442. 1902.

Absorption und Lichtbrechung der braunen Spinelle von Ceylon.

Von

K. Schloßmacher in Königsberg i. Pr.

(Mit 3 Textfiguren.)

In die Untersuchung der Absorption der roten, blauen und violetten Spinelle von Ceylon¹⁾ hatte der Verfasser zunächst die braunen Spinelle nicht einbezogen, da eine Deutung der Absorptionskurven ohne Anhaltspunkte für die Natur der im wesentlichen in Frage kommenden farbgebenden Substanz ganz unsicher erschien. Die in der folgenden Abhandlung²⁾ enthaltene Schlußbetrachtung über »Die farbgebende Substanz der natürlichen roten, blauen, violetten und braunen Spinelle von Ceylon«, die auf Grund der bisherigen photometrischen Ergebnisse und neuer analytischer Bestimmungen angestellt werden konnte, gab auch für die braunen Spinelle die nötigen Hinweise, so daß nunmehr deren Verhalten erörtert werden kann. Danach kommt für die braunen Spinelle als wesentliche farbgebende Substanz dreiwertiges Eisen, daneben untergeordnet zweiwertiges Eisen und auch wohl Chrom in Frage.

Als Material wurden vier Platten von braunen Spinellen von Ceylon (Nr. 2, 8, 10 und 26) geschliffen. Die Kristalle 2 und 8 wurden aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Berlin gütigst zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sein soll. Spinell 10 wurde von der Firma Heinrich Mann, Idar-Oberstein, erworben. Spinell 26 stammt aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Königsberg i. Pr.

Für die Bestimmung der Absorption von Nr. 2, 8 und 10 wurde die Photozelle unter den schon früher geschilderten Bedingungen³⁾, für Nr. 26 mit der erhöhten Genauigkeit⁴⁾ verwendet. Die Lichtbrechung wurde durch an die Platten angeschliffene Prismen⁵⁾ bestimmt. Es erübrigt sich, auf alle diese Methoden hier nochmals einzugehen.

Die Tabellen 1 bis 4 und Fig. 1 und 2 zeigen die Absorptionsverhältnisse; in Tabelle 1 bis 3 (Nr. 2, 8, 10) sind sowohl die Durchlässig-

1) Z. Krist. **72**, 447. 1930.

2) K. Schloßmacher und Irmgard Meyer,

S. 377 dieses Heftes.

3) Z. Krist. **72**, 447. 1930.

4) Z. Krist. **74**, 44. 1930.

5) Z. Krist. **72**, 450. 1930.

keiten δ als auch die Absorptionsindizes κ angegeben. Tabelle 4 (Nr. 26) beschränkt sich auf die Durchlässigkeitswerte, da die zur Berechnung von κ notwendige Bestimmung der Lichtbrechung wegen der Kleinheit des Präparats Schwierigkeiten bereitete und außerdem auch für den Rahmen dieser Untersuchung überflüssig erschien. Die Tabellen 5, 6, 7 und 8 enthalten die Lichtbrechungsbestimmungen, Fig. 3 die Dispersionskurven der Präparate 2, 8 und 10; an Präparat 26 wurde aus den oben angegebenen Gründen nur eine einzige Bestimmung für $\lambda = 589,3$ ausgeführt, die vor allem die Sicherheit geben sollte, daß es sich tatsächlich um einen Spinell handelte.

Tabelle 1. Präparat Nr. 2. Plattendicke: 1,271 mm.
Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	κ	λ	δ	κ	λ	δ	κ
640	4,425	$49,3 \cdot 10^{-7}$	550	2,30	$138 \cdot 10^{-7}$	486,4	4,958	$92,6 \cdot 10^{-7}$
630	4,48	57,2	545	2,30	137	480	2,05	95,5
620	4,538	65,0	535,4	2,25	130	470	2,49	109
610	4,603	73,1	530	2,24	128	460,8	2,542	131
600	4,65	78,2	527	2,238	127	450	3,42	116
589,3	4,766	91,3	520	2,177	120	430,8	4,453	199
580	4,902	106	510	2,063	107	420	4,93	219
570	2,067	121	500	2,00	99,4	410	5,40	219
560	2,24	132	495	2,00	98,6			
555	2,30	139	490	1,969	94,5			

Tabelle 2. Präparat Nr. 8. Plattendicke: 1,734 mm.
Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	κ	λ	δ	κ	λ	δ	κ
600	2,34	$144 \cdot 10^{-7}$	500	3,15	$134 \cdot 10^{-7}$	470	2,96	$117 \cdot 10^{-7}$
589,3	2,77	138	490	2,95	122	460,8	3,02	117
570	3,24	157	486,4	3,02	124	440	3,985	$144 \cdot 10^{-7}$
550	3,68	170	480	3,04	122	430,8	4,88	164
535,4	3,55	160	475	2,99	120	420	5,98	183

Tabelle 3. Präparat Nr. 10. Plattendicke: 1,280 mm.
Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	κ	λ	δ	κ	λ	δ	κ
600	2,47	$165 \cdot 10^{-7}$	550	4,535	$272 \cdot 10^{-7}$	490	4,60	$244 \cdot 10^{-7}$
589,3	2,77	187	545	4,58	271	480	4,70	242
575	3,385	224	540	4,67	272	475	4,78	241
570	3,60	234	527	4,846	272	460,8	5,57	260
560	4,12	257	510	4,75	260	440	8,75	319
555	4,40	268	500	4,57	248	430	12,5	367

Tabelle 4. Präparat Nr. 26. Plattendicke: 0,578 mm.

Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	λ	δ	λ	δ
600	4,805	535	2,144	445	2,299
589,3	4,945	530	2,096	440	2,410
580	4,978	525	4,974	435	2,615
575	4,974	520	4,907	430	2,835
570	4,978	510	4,877	425	2,942
565	4,976	500	4,896	420	3,082
560	4,974	490	4,923	415	3,164
550	2,009	470	4,968	410	3,059
540	2,071	460	4,999		

Tabelle 5. Präparat Nr. 2. Prismenwinkel: $39^{\circ}4'$.

Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	n	λ	δ	n	λ	δ	n
762,8	$30^{\circ}35'$	4,7094	640	$30^{\circ}47,25'$	4,7434	527	$34^{\circ}7'$	4,7204
718,8	30 39	4,74045	610	30 51,25	4,7448	517,3	34 9,25	4,7212
700	30 44,25	4,74425	589,3	30 54,5	4,7460	486,4	34 17,5	4,7242
687,6	30 42,25	4,7418	570	30 57,25	4,7469	460,8	34 25,75	4,7271
670,8	30 43,5	4,7422	550	34 4,75	4,7486	430,8	34 37,75	4,7344
656,3	30 45,25	4,7430	535,4	34 5	4,7497	420	34 42,75	4,7335

Tabelle 6. Präparat Nr. 8. Prismenwinkel: $38^{\circ}44'$.

Braunvioletter natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	n	λ	δ	n	λ	δ	n
762,8	$30^{\circ}47,5'$	4,7096	550	$30^{\circ}44,75'$	4,7495	470	$34^{\circ}5,75'$	4,7267
718,8	30 24,5	4,7410	535,4	30 47,5	4,7203	460,8	34 8	4,7278
687,6	30 24,75	4,7422	527	30 49,5	4,7212	430,8	34 20	4,7322
670,8	30 26,25	4,7428	517,3	30 51,63	4,7220	420	34 25,5	4,7344
656,3	30 28	4,7434	490	30 59	4,7246			
589,3	30 37,75	4,7469	486,4	34	4,7250			

Tabelle 7. Präparat Nr. 40. Prismenwinkel: $36^{\circ}46,5'$.

Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	n	λ	δ	n	λ	δ	n
762,8	$28^{\circ}30,75'$	4,7400	589,3	$28^{\circ}49'$	4,7474	486,4	$29^{\circ}40,5'$	4,7254
718,8	28 34,5	4,7444	555	28 53,5	4,7496	460,8	29 20,12	4,7284
687,6	28 37	4,7424	535,4	28 58,5	4,7208	430,8	29 34,12	4,7324
670,8	28 39	4,7432	527	29 0,23	4,7214	420	29 35,75	4,7344
656,3	28 40,75	4,7439	517,3	29 2,23	4,7222			
600	28 47,75	4,7466	495	29 8,27	4,7246			

Tabelle 8.

Präparat Nr. 26. Prismenwinkel: $37^{\circ}35'$.

Brauner natürlicher Spinell von Ceylon.

λ	δ	n
589,3	$29^{\circ}33,50'$	1,7166

Absorption.

Über den Verlauf der Kurven 2, 8, 10 (Fig. 4) ist folgendes zu sagen: Präparat 2 zeigt ein Maximum bei 554,5, ein Minimum bei 483,5; Präparat 8 ein Maximum bei 553,5, einen Knick bei 464,5, einen Knick bei 490 und ein Minimum bei 475; Präparat 10 ein Maximum bei 552,5, einen Knick bei 469, desgleichen bei 500 und ein Minimum bei 480. Vergleicht man die drei Kurven miteinander, so sieht man eine allgemeine Übereinstimmung im

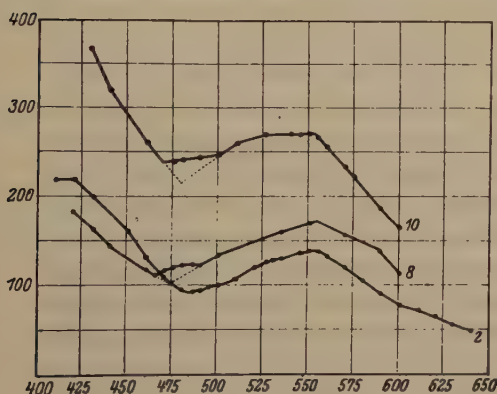


Fig. 4.

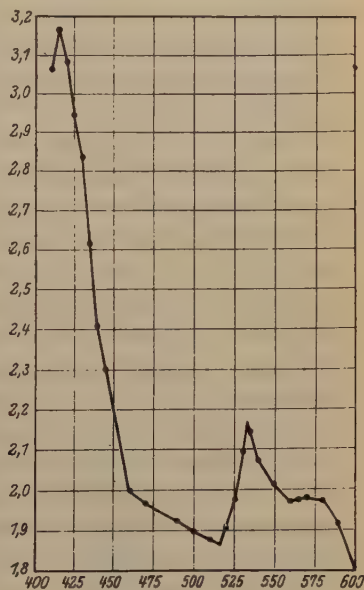


Fig. 2.

Absorptionsverlauf, die auf das Vorhandensein ein und derselben wesentlich farbgebenden Substanz hinweist. Die Kurven 8 und 10 gleichen sich in allen Einzelheiten, während 2 eine kleine, aber bemerkenswerte Differenz im Gebiet des allgemeinen Minimums bei 475 aufweist. Nr. 8 und 10 zeigen dort nicht, wie 2, ein ausgeprägtes, sondern ein durch ein flacheres Kurvenstück verdecktes Minimum. In den punktierten Linien ist bei den Kurven 8 und 10 aus deren allgemeinem Verlauf eine Konstruktion des verdeckten Minimums vorgenommen. Es liegt nahe, das flache Kurvenstück der Kurven 8 und 10 als eine Einschaltung anzusehen und auf eine

zweite, zu der wesentlichen untergeordnet hinzukommende farbgebende Substanz zurückzuführen. Kurve 2 würde dann die reine Kurve der wesentlichen farbgebenden Substanz (ohne Nebenwirkung der anderen) zeigen.

Wie oben bereits angedeutet (s. auch S. 383), ist für die braunen Spinelle als wesentliche farbgebende Substanz dreiwertiges Eisen am wahrscheinlichsten. Für die Ermittlung der zweiten farbgebenden Substanz bei 8 und 10 sind die beiden Abknickpunkte, an denen das flache Stück in die Hauptkurve eingebaut ist, von Bedeutung. Auf der kurzwelligen Seite liegen sie bei $464\frac{1}{2}$ (Nr. 8) und 469 (Nr. 10), auf der langwelligen bei 490 (Nr. 8) und 500 (Nr. 10). Sieht man sich unter den Kurven der bisher untersuchten roten, blauen und violetten Spinelle¹⁾ nach Anhaltspunkten um, so findet man an den entsprechenden Stellen wichtige Wendepunkte bei den blauen Spinellen: ein Maximum bei 464,5 und ein Minimum bei 490. Es liegt also nahe, das zweiwertige Eisen, das wesentliche Farbmittel der blauen Spinelle, für diese Einschaltung verantwortlich zu machen.

Es bleibt nun noch übrig, die möglichst genaue Lage der Maxima für die reine Kurve des dreiwertigen Eisens zu ermitteln. Die Maxima der drei Kurven liegen bei Nr. 2: 554,5, Nr. 8: 553,5, Nr. 10: 552,5. Die Übereinstimmung ist als eine sehr gute zu bezeichnen, so daß der Mittelwert aus diesen Zahlen mit 553,5 die ungefähre Lage des Fe^{+++} -Maximums angeben dürfte. Das Minimum liegt bei Nr. 2 bei 483,5, das konstruierte von Nr. 8 bei 475, desgleichen von Nr. 10 bei 480. Hier kann aus zwei Gründen keine restlos gute Übereinstimmung erwartet werden: einmal wegen des graphischen Verfahrens und zweitens wegen der durchaus möglichen Deformation der nach dem eingeschalteten flachen Kurvenstück von 8 und 10 beiderseits absteigenden Kurvenstücke durch die fremde Einschaltung.

Die Absorptionskurve von Spinell Nr. 26 (Fig. 2) erscheint auf den ersten Blick nicht ganz so einfach gebaut wie die von Nr. 8 und 10 oder gar Nr. 2. Übereinstimmend ist die Einschaltung eines flachen Stückes unter Verdeckung des Minimums, die auf Fe^{++} neben Fe^{+++} hinweist. Die Knickstellen liegen bei 460 bzw. 517. Eine Konstruktion des Minimums führt auf 488, also einen Wert, der durchaus zu dem der drei übrigen Kurven paßt; der Mittelwert der drei konstruierten Minima (8, 10, 26) ist 481, das bei Nr. 2 gemessene Minimum liegt bei 483,5. Schwieriger sind die Verhältnisse auf der langwelligen Seite der Kurve, wo sich zwischen 550 und 600 in der Einschaltung eines flachen Stückes in das nach rechts absteigende Stück des Maximums eine neue

¹⁾ Z. Krist. 72, 447. 1930.

Erscheinung zeigt; die Knickstellen liegen bei 460 bzw. 517. Auch hier gibt wieder der Vergleich mit den Kurven der natürlichen blauen Spinelle einen Anhalt. Bei 461,5 wurde dort ein deutlicher Knick in den Kurven gefunden, an dem der (linke) steilere Verlauf in einen flacheren übergeht¹⁾. Es ist durchaus denkbar, daß sich dieselbe Erscheinung des zweiwertigen Eisens hier als eine Einschaltung in das Fe''' -Maximum einbaut²⁾. Dies würde eine einheitliche Erklärung für beide Abweichungen von der Fe''' -Kurve ergeben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich der Absorptionsverlauf aus der Annahme von Fe''' als wesentlicher farbgebender Substanz (entsprechend den analytischen Ergebnissen s. u.) mit wechselnder Nebenwirkung von Fe'' erklären läßt.

Zu diskutieren wäre noch der durchaus mögliche Einfluß etwa vorhandenen Chroms. Daß das Chrom in der Farbgebung nicht die Hauptrolle spielt, zeigt im Gegensatz zu dem reinen tiefen Rot der chromgefärbten Spinelle der braune Farbton, der sich auch in einer Verschiedenheit der Absorptionskurven ausspricht. Die allgemeine Gestalt der Eisenkurve ist zwar dieselbe wie die der Chromkurve³⁾. Das Maximum und das Minimum fallen aber nicht mit denen der Chromkurven zusammen, sondern sie liegen etwas mehr nach der langwelligen Seite hin. Daß aber das Chrom auch in den braunen Spinellen vorhanden sein kann, zeigen die Lumineszenzversuche im ultravioletten Licht. Nr. 8 und 40 lumineszieren rot, ganz so wie die rein roten Chromspinelle, Nr. 2 und 26 lumineszieren nicht. Aus dem letzteren Verhalten darf aber nicht geschlossen werden, daß Chrom überhaupt nicht vorhanden ist, da erfahrungsgemäß die Entfaltung der Lumineszenz durch die Gegenwart anderer Substanzen hier (wohl Fe) stark beeinflusst werden kann. Sehr wichtig für die ganze Frage der farbgebenden Substanz ist das Nichtlumineszieren von 2 und 26; besonders ist dabei Nr. 2 von Bedeutung. Wenn die Absorptionskurve von Nr. 2, die ja den reinen Chromkurven bis auf die bereits erwähnte Verschiebung recht ähnlich ist, weiter nichts als eine Chromkurve wäre, dann müßte auch die äußerst starke Lumineszenz der chromgefärbten roten Spinelle vorhanden sein. Davon ist aber nichts zu sehen; die Annahme, daß es dreiwertiges Eisen ist, wird also auch hierdurch durchaus gestützt. Sehr interessant ist, um den Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Chromgehalt (= Farbe) festzustellen, folgender statistischer Versuch: Nimmt man eine große Menge Spinellkörner und ordnet sie unter der ultravioletten Lampe in Portionen

1) Z. Krist. 72, 460, Fig. 4. 1930. 2) Während des Druckes durchgeführte Messungen an einer größeren Serie von blauen Spinellen haben gezeigt, daß diese Vermutung das Richtige trifft. 3) Z. Krist. 72, Fig. 4. 1930.

nach der Stärke der Lumineszenz, so findet man, daß die am stärksten lumineszierenden im Tageslicht am reinsten rot erscheinen, während mit abnehmender Lumineszenz die braune Farbe sich immer mehr beimischt.

Lichtbrechung.

Die Dispersionskurven (Fig. 3) zeigen für alle drei Spinelle 2, 8, 10 einen einheitlichen Dispersionsverlauf. Die Kurven von 8 und 10, die neben Fe^{+++} das Fe^{++} enthalten, liegen etwas höher als die von 2 mit keiner Fe^{++} -Andeutung. Für Nr. 26 dürfte eine kongruente Dispersionskurve zu erwarten sein, die nach der Bestimmung bei 589,3 zwischen 2 und 8 liegen würde. Ein Vergleich mit den Dispersionskurven der roten, blauen und violetten Spinelle¹⁾ zeigt ungefähre Übereinstimmung in der Höhe der Lichtbrechung mit den violetten Spinellen. Die vorzugsweise mit Fe^{++} gefärbten blauen Spinelle haben bemerkenswerterweise eine höhere Lichtbrechung.

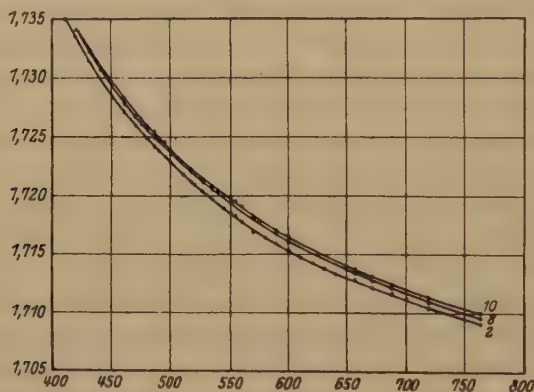


Fig. 3.

Zusammenfassung.

Es wurde mit der Photozelle die Absorption von vier braunen Spinellen von Ceylon gemessen. Die Kurven zeigen (in Verbindung mit analytisch-chemischen Untersuchungen, s. nächster Aufsatz auf S. 377), daß als farbgebende Substanz im wesentlichen dreiwertiges Eisen vorhanden ist. Daneben kann untergeordnet zweiwertiges Eisen eine Rolle spielen. Nach den Lumineszenzbeobachtungen im Ultraviolett kann ebenso auch Chrom vorhanden sein, ohne aber in der Absorptionskurve zum Ausdruck zu kommen.

Eingegangen den 14. Nov. 1930.

¹⁾ Z. Krist. 72, Fig. 2, 5 und 9. 1930.

Die farbgebende Substanz der natürlichen roten, blauen, braunen und violetten Spinelle von Ceylon.

Von

K. Schloßmacher u. Irmg. Meyer in Königsberg i. Pr.

In den in dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlichten Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in den roten, blauen, violetten und braunen Spinellen von Ceylon sind drei verschiedene Typen von Absorptionskurven nachgewiesen worden, die auf drei verschiedene farbgebende Substanzen als wesentliche hinweisen. Da aus der Literatur über die Natur dieser Substanzen reichlich begründete Annahmen übernommen werden konnten, so war es möglich, diese drei Typen als Kurve des Chroms, Kurve des zweiwertigen Eisens und Kurve des dreiwertigen Eisens zu bezeichnen. Der Typus des *Cr* ist repräsentiert in den rein roten, der des *Fe*^{II} in den rein blauen, und der des *Fe*^{III} in den rein braunen Spinellen. Es erscheint nun noch notwendig, die Berechtigung der Zuordnung gerade dieser drei Substanzen etwas näher zu begründen, da die Angaben in der Literatur im allgemeinen nur das Vorhandensein, aber nicht die Mengenverhältnisse der drei Komponenten anzeigen. Dazu waren analytische Bestimmungen notwendig, die an möglichst farb reinen Repräsentanten der drei Typen vorzunehmen waren. Um Klarheit zu schaffen, waren folgende Bestimmungen auszuführen:

1. An den blauen Spinellen war zu beweisen, daß *Fe*^{II} unter den Beimischungen die Hauptrolle spielt.

2. Bei den braunen Spinellen war dieselbe Rolle für *Fe*^{III} nachzuweisen und war vor allem zu zeigen, daß daneben das *Cr* keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt.

3. Bei den roten Spinellen war das Zurücktreten des *Fe* in beiden Wertigkeiten nachzuweisen. Der Nachweis von Chrom als Hauptbeimischung war überflüssig, da er bereits mehrfach von anderer Seite geführt worden ist.

Bei der Gelegenheit dieser Untersuchungen wurde noch nach manchen anderen farbgebenden Substanzen, die evtl. nach den Erfahrungen an synthetischen Spinellen oder an anderen Mineralien in Frage kommen konnten, wie *Co*, *Mn*, *Ti* gesucht, um volle Sicherheit zu haben, daß die ursprüngliche Annahme an keiner Stelle durchbrochen wird.

1) Z. Krist. **72**, 447. 1930 und dieser Band, 370.

Das Material wurde in bezug auf Reinheit des Farbtons und Klarheit eingehend geprüft. Die roten und braunen Spinelle stammten aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Königsberg, die blauen Spinelle hat Herr Direktor Holstein von der Fachschule in Idar freudlichst geliefert. Um reelle Zahlen und keine Mittelwerte zu erhalten, wurde jeweils nur das Material eines einzigen Kristalls verarbeitet. Bei der Kleinheit der Kristalle war es natürlich nicht möglich, an ein und demselben Stück alle erforderlichen Bestimmungen auf einmal auszuführen. Die Arbeit mußte jedesmal auf mehrere Kristalle verteilt werden. Aus diesen Einzelergebnissen ließ sich dann das Gesamtbild der für die betreffende Farbvarietät in Frage kommenden farbgebenden Substanzen zusammensetzen. Nur in einem Fall (braunrot Nr. 4) mußten wegen der Kleinheit des Materials vier Kriställchen auf einmal zusammengenommen werden.

Blaue Spinelle.

Blauer Spinell I.

Der Spinell wurde im Stahlmörser klein gemacht, im Achatmörser zerrieben, in einen Platintiegel eingewogen, 0,4344 g, mit der sechsfachen Menge, 0,8046 g, kalzinierter Soda gemischt und über dem Teclubrenner 45 Min. geschmolzen. Der glühend heiße Tiegel wurde in ein kleines Becherglas, das ungefähr 4 cm hoch mit Wasser gefüllt war, gesetzt, und der Inhalt mit heißem Wasser in ein kleines Becherglas übergeführt, mit 3 cm³ konz. *HCl* versetzt, filtriert und das Filtrat auf 50 cm³ aufgefüllt.

40 cm³ dieser Lösung wurden zum Nachweis auf Kobalt mit wenig festem Natriumacetat versetzt, 40 cm³ einer 4% alkoholischen Dimethylglyoximlösung, darauf 40 cm³ farbloses Schwefelammonium zugegeben, erwärmt, mit Salzsäure versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Da keine Violett- oder Rotfärbung auftrat, war kein Kobalt zugegen.

40 cm³ der aufgefüllten Lösung wurden zum Nachweis auf Eisen mit 5 cm³ einer 4% wäßrigen Hydrazinsulfatlösung, dann mit 6 cm³ einer 4% alkoholischen Dimethylglyoximlösung und 5 cm³ 10% Ammoniak versetzt und 5 Min. gekocht. Da eine dunkle Rosafärbung eintrat, war Eisen vorhanden. Diese Rosafärbung entsprach derjenigen von 40 cm³ einer $\frac{1}{50}$ % Eisenchloridlösung, die 0,002 g *FeCl*₃, entsprechend 0,0006885 g *Fe*, enthalten. Da in 50 cm³ der Untersuchungslösung 0,4344 g Substanz waren, waren in 40 cm³ 0,02682 g Substanz, die der Färbung nach 0,0006885 g *Fe* enthalten, also 2,57%. Die Eisenmenge der verwendeten Salzsäure war zu 0,3% festgestellt, also waren vorhanden 2,27% *Fe* (Gesamteisen).

Zur Kontrolle wurden 10 cm³ der Untersuchungslösung gekocht, mit einem Tropfen Zinnchlorürlösung (50 g in 50 cm³ konz. HCl) versetzt, abgekühlt, 5 cm³ Quecksilberchlorid (50 g in 1000 cm³) zugegeben, in eine Schale, die 1 Liter H_2O , 50 cm³ Reinhardtscher Schutzlösung enthielt und mit Kaliumpermanganat gerade gerötet war, gegossen und mit zirka $n/50$ $KMnO_4$ -Lösung titriert. Es wurden verbraucht: 0,4 cm³, entsprechend 0,00066204 g Fe ; das sind 2,47% Gesamteisen, 0,3% für die Salzsäure abgezogen, ergab 2,17% Fe (Gesamteisen).

Blauer Spinell II.

Um festzustellen, ob das Eisen in zwei- oder dreiwertiger Form vorhanden ist, wurde folgender Weg eingeschlagen: 0,0556 g Substanz, wie oben zerkleinert, wurden mit der doppelten Menge Natriumbicarbonat gemischt, in ein kleines Bombenrohr gebracht, 3 cm³ konz. Salzsäure, aus der die Luft durch CO_2 -Einleiten vertrieben war, zugegeben, CO_2 eingeleitet und das Bombenrohr rasch zugeschmolzen. Es wurde 4 Std. auf 350—400° im elektrischen Ofen erhitzt, abgekühlt, aufgemacht, mit ausgekochtem Wasser verdünnt, filtriert, das Filtrat auf 50 cm³ aufgefüllt.

10 und 20 cm³ der Lösung wurden mit 10 cm³ Reinhardtscher Lösung versetzt und mit zirka $n/50$ $KMnO_4$ -Lösung titriert. Es wurden 0,2 und 0,4 cm³ verbraucht. 50 cm³, 0,0556 g Substanz enthaltend, hatten danach 0,001134 g Fe , das sind 2,034% zweiwertiges Eisen, als FeO berechnet: 2,617%.

Um das Gesamteisen festzustellen, wurden 20 cm³ der Untersuchungslösung mit 5 cm³ konz. Salmiak, dann mit 4 cm³ konz. Salpetersäure versetzt, zur Oxydation gekocht, mit konz. Ammoniak das Eisen gefällt, filtriert, in konz. Salzsäure der Niederschlag gelöst, auf 50 cm³ aufgefüllt. 25 cm³ davon wurden wie oben mit Hydrazinsulfat-, Dimethylglyoximlösung und konz. Ammoniak versetzt und gekocht. Die auftretende Rosafärbung entsprach derjenigen von 8 cm³ einer $\frac{1}{100}$ % $FeCl_3$ -Lösung, entsprechend 0,0002818 g Fe , das waren 2,53% Fe , abzüglich 0,3% für die Salzsäure, ergab 2,23% Gesamteisen.

Aus den beiden Resultaten für das Eisen ergibt sich, daß bei diesem Spinell das Eisen in zweiwertiger Form enthalten war, in der dreiwertigen, wenn überhaupt, nur verschwindend wenig, da die Resultate innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Blauer Spinell III.

Der Spinell wurde wie oben zerkleinert, 0,1701 g in einen Platintiegel eingewogen, mit der fünffachen Menge Soda-Salpeter 60 Min. geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser und etwas Salpetersäure in ein Becherglas übergeführt, filtriert und das Filtrat auf 50 cm³ aufgefüllt.

Zum Nachweis auf Mangan wurde ein Tropfen der Untersuchungslösung auf Filtrierpapier gebracht, mit einem Tropfen Kalilauge (15 g in 100 cm³ H₂O) versetzt, ein Tropfen essigsäure Benzidinlösung (2 g in 60 cm³ 50% Essigsäure) zugegeben. Da keine Blaufärbung eintrat, war kein Mangan vorhanden.

20 cm³ der Lösung wurden mit Ammoniak etwas abgestumpft, 5 cm³ Diphenylcarbazid (0,5 g in 50 cm³ bidestilliertem H₂O) zugegeben und mit 2 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Da keine Rosafärbung eintrat, war kein Chrom vorhanden. 5 cm³ der Untersuchungslösung wurden neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt. Da keine Reaktion eintrat, war noch einmal die Abwesenheit von Chrom festgestellt.

Blauer Spinell IV.

Der Spinell wurde wie oben zerkleinert, 0,4387 g in einen Platintiegel eingewogen und in einen elektrischen Ofen gesetzt. Dieser wurde mit einem Deckel verschlossen, der in der Mitte ein Glimmerfenster mit drei Durchbohrungen trug und innen mit Marquardtscher Masse ausgestrichen war. Die eine Durchbohrung war für einen kleinen Scheidetrichter, die zweite für ein Kohlendioxydeinleitungsrohr und die dritte für ein Kohlendioxydableitungsrohr.

Durch den Scheidetrichter wurden langsam 5 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1:4) in den Platintiegel zur Substanz gegeben und Kohlendioxyd durchgeleitet. Nach 10 Min. wurde der Ofen so weit erhitzt, daß die Schwefelsäure zu kochen begann. Dann wurde der Deckel rasch abgehoben, nach Zugabe von 5 cm³ Flußsäure wieder aufgesetzt und Kohlendioxyd eingeleitet. Ungefähr 1 Std. wurde auf 400° gelassen, dann die Temperatur allmählich auf 420—450° gesteigert, um den Überschuß an Flußsäure zu vertreiben. Nach 2½ Std. ließ man im Kohlen säurestrom erkalten, führte den Inhalt des Platintiegels in ein Becherglas über, filtrierte und füllte auf 50 cm³ auf.

Zur Bestimmung des zweiwertigen Eisens wurden je 10 cm³ (entsprechend 0,02754 g Substanz) titriert:

1. Mit $n/100$ Kaliumbichromat und Diphenylamin als Indikator.
2. Mit $n/100$ Kaliumbichromat und Ferricyankali als Indikator.
3. Mit $n/50$ Kaliumpermanganat.

Bei 1. und 2. wurden 0,1 cm³ entsprechend 0,0004672 g Fe verbraucht, das sind

1,70% Fe, als FeO berechnet: 2,19%.

Bei 3. wurden 0,3 cm³ entsprechend 0,0005165 g Fe verbraucht, das sind

1,88% Fe, als FeO berechnet: 2,42%.

Das Material reichte zur Bestimmung des Gesamteisens nicht mehr aus. Leider fehlte die zu diesem Aufschluß notwendige Bakelitapparatur.

Ergebnis.

Nr. III zeigt, daß Chrom, die farbgebende Substanz der roten Spinelle, nicht vorhanden ist, ebenso das vielleicht mit in Frage kommende Mangan. Nr. I beweist, daß Kobalt, mit dem im wesentlichen die synthetischen blauen Spinelle angefärbt werden, bei den natürlichen nicht in Frage kommt. Nr. I und II zeigen, daß Eisen die Hauptrolle spielt, das als Gesamteisen (Fe) bei I mit 2,27 bzw. 2,17 und bei II mit 2,23 bestimmt wurde. Auch die in der Literatur vorhandenen Analysen zeigen den hohen Gehalt an Eisen. Eine Analyse von Berzelius¹⁾ gibt 4,26 FeO an, eine andere von Abich²⁾ 3,49 FeO . Das Anschreiben als FeO darf allerdings wohl nicht als eine Angabe über die Wertigkeit angesehen werden. Über die Wertigkeit des Eisens (FeO oder Fe_2O_3) gibt Nr. II sicheren Aufschluß, das die bei weitem vorherrschende Rolle des zweiwertigen Eisens nachweist. Als Gesamteisen wurde 2,23 gefunden, als zweiwertiges Eisen 2,034, also Deckung innerhalb der Fehlergrenze. Als FeO -Molekül würden sich daraus 2,617% errechnen. Auch Nr. IV läßt einen hohen Gehalt an zweiwertigem Eisen erkennen: 4,70 bzw. 4,88% Fe^{++} (= 2,19 und 2,42% FeO).

Das Resultat ist also, daß zweiwertiges Eisen als wesentliche farbgebende Substanz in Frage kommt. Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß bei blauen Spinellen, vor allem den nicht farbreinen, daneben noch weitere Komponenten untergeordnet auftreten können. Als solche kommen Cr und Fe^{+++} in Frage. Das Chrom ist ja, wie die Untersuchung der violetten Spinelle³⁾ gezeigt hat, als Farbkomponente neben FeO möglich, bei hinreichender Konzentration wirkt es auf einen violetten Farbton hin. Auch das dreiwertige Eisen darf nicht ausgeschlossen werden, wenn es auch in den vorliegenden Fällen nicht nachgewiesen worden ist.

Braune Spinelle.

Brauner Spinell I.

Der Spinell wurde zerkleinert, 0,4294 g mit der fünffachen Menge Soda-Salpeter 60 Min. geschmolzen, mit heißem Wasser und verdünnter Schwefelsäure in ein Becherglas übergeführt, filtriert und das Filtrat auf 400 cm³ aufgefüllt.

Zum Nachweis auf Mangan wird ein Tropfen der Untersuchungslösung auf Filtrierpapier gebracht, mit Kalilauge und essigsaurer Benzidin-

1) Bei C. F. Rammelsberg. Mineralchemie 461. 1860.

2) Ebenda. 3) Z. Krist. 72, 466. 1930.

lösung wie oben versetzt. Da keine Reaktion eintrat, ist kein Mangan vorhanden.

Zur Bestimmung des Gesamteisens wurden 25 cm³ der Untersuchungs-
lösung mit 2 cm³ konz. Salmiak, 2½ cm³ 30% Wasserstoffsuperoxyd,
25 cm³ Natronlauge (15 g in 100 cm³) versetzt, gekocht und filtriert.
Der Eisenhydroxydniederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen,
in Salzsäure 1:1 gelöst, auf 50 cm³ aufgefüllt. 10 und 20 cm³ dieser
Lösung wurden wie üblich mit zirka $n/50$ $KMnO_4$ -Lösung titriert. Es
wurden 0,63 und 1,25 cm³ verbraucht, entsprechend 0,002152 g Eisen,
das sind, da 0,04294 g Substanz in 20 cm³ enthalten waren, 5,01% Fe ,
abzüglich 0,3% für die Salzsäure, 4,71% Gesamteisen. Über die
Wertigkeit gibt die Methode wegen des Salpeteraufschlusses keinen
Aufschluß.

Das alkalische Filtrat des Eisenniederschlags wurde verkocht, mit
Schwefelsäure angesäuert und mit Diphenylcarbazid und Schwefelkohlen-
stoff versetzt. Da keine Reaktion eintrat, ist kein Chrom vorhanden.

10 cm³ der auf 50 cm³ aufgefüllten Lösung wurden mit Phosphor-
säure, Schwefelsäure und 30% Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Da keine
Gelbfärbung eintrat, ist kein Titan vorhanden.

Brauner Spinell II.

Der Spinell wurde wie oben zerkleinert, 0,3117 g ins offene Bomben-
rohr gebracht, mit 3 cm³ konz. H_2SO_4 versetzt, 5 Std. im elektrischen
Ofen auf 400° erhitzt, mit Wasser ins Becherglas gespült und filtriert.
Das Filtrat wurde auf 50 cm³ aufgefüllt. 20 cm³ wurden mit NH_4Cl , 30%
Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge versetzt, gekocht und der Nieder-
schlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, Phosphor-
säure, Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Da keine Gelb-
färbung eintrat, ist kein Titan vorhanden.

Das Filtrat vom Eisenniederschlag wurde auf 50 cm³ aufgefüllt, 25 cm³
davon wurden verkocht, mit Schwefelsäure angesäuert und mit 5 cm³
Diphenylcarbazid und 2 cm³ Chloroform versetzt. Es entstand eine ganz
schwache Rosafärbung, die auf ganz geringe Spuren von Chrom
hinweist.

Der Rückstand der mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Substanz
wurde nach dem Trocknen mit der fünffachen Menge Soda-Salpeter ge-
schmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtriert und
auf 100 cm³ aufgefüllt. 20 cm³ davon wurden mit 5 cm³ Diphenyl-
carbazid und 2 cm³ Chloroform versetzt. Die ganz schwach auftretende
Rosafärbung zeigt die Anwesenheit von Chrom in Spuren an. Sie
entsprach ungefähr derjenigen von 10 cm³ einer $\frac{1}{100000} KCrO_4$ -Lösung;

die prozentuale Angabe mit der vierten Dezimalstelle ist nicht mehr genau im Vergleich zu der bei uns nur roh angewandten kolorimetrischen Methode.

Mangan, mit Kalilauge und Benzidinlösung geprüft, ist nicht vorhanden.

Brauner, unter der Quecksilberlampe lumineszierender Spinell III.

Der Spinell, 0,3475 g, wurde mit der sechsfachen Menge Soda-Salpeter 60 Min. im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure in ein Becherglas gebracht, filtriert, das Filtrat auf 50 cm³ aufgefüllt. 25 cm³ dieser Lösung wurden mit 5 cm³ Diphenylcarbazid und Schwefelkohlenstoff versetzt. Die schwache Rosa-Färbung deutet auf Chrom hin. Sie entspricht derjenigen von 10 cm³ einer $\frac{1}{10000}$ $KCrO_4$ -Lösung, umgerechnet 0,0014% Cr. Dem entspricht eine merkliche rote Lumineszenz im Ultraviolett. Titan ist nicht vorhanden.

Vier schwach lumineszierende braunrote Spinelle IV.

Die Substanz wurde im Stahlmörser zerkleinert, 0,1108 g wurden mit der doppelten Menge Natriumbicarbonat gemischt, in ein kleines Bombenrohr gebracht, 3 cm³ konz. Salzsäure, aus der die Luft durch CO_2 -Einleiten vertrieben wurde, zugegeben, CO_2 eingeleitet und das Bombenrohr rasch zugeschmolzen. Es wurde $3\frac{1}{2}$ Std. auf 350° im elektrischen Ofen erhitzt, abgekühlt, aufgemacht, mit ausgekochtem Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat auf 50 cm³ aufgefüllt.

20 cm³ der Lösung wurden mit 10 cm³ Reinhardtscher Lösung versetzt und mit zirka $n/100$ $KMnO_4$ titriert. Es wurden 0,13 cm³ verbraucht. 50 cm³, 0,1108 g Substanz entsprechend, enthalten danach 0,0001482 g Fe, das sind 0,13% zweiwertiges Eisen.

Um das Gesamteisen festzustellen, wurden 20 cm³ der Untersuchungslösung mit 5 cm³ konz. Salmiak versetzt, 4 cm³ konz. Salpetersäure zugegeben, zur Oxydation gekocht, mit konz. Ammoniak das Eisen gefällt, filtriert, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und auf 50 cm³ aufgefüllt. 25 cm³ davon wurden mit Hydrazinsulfat-, Dimethylglyoximlösung und konz. Ammoniak versetzt und gekocht. Die auftretende Rosafärbung entspricht derjenigen von 6 cm³ einer $\frac{1}{100}$ % $FeCl_3$ -Lösung, entsprechend 0,0002114 g Fe, das sind 0,95% Fe; 0,3% für die Salzsäure abgezogen, blieben 0,65% Gesamteisen.

Ergebnis.

Bei den braunen Spinellen hatte die Diskussion der Absorptionskurven¹⁾ gezeigt, daß als wesentliche farbgebende Substanz etwas anderes

1) Z. Krist. dieser Band, 370. 1934.

als das Chrom der rein roten Spinelle in Frage kommen müsse, ebenso auch etwas anderes als das zweiwertige Eisen der blauen Spinelle. Es war also dies analytisch nachzuprüfen und diese andere Substanz zu ermitteln. Von vornherein war natürlich der Verdacht auf dreiwertiges Eisen naheliegend. Die Untersuchung von I und II zeigt, daß Chrom gar nicht oder nur in Spuren vorhanden ist, I zeigt demgegenüber die große Rolle des Eisens (4,71% Gesamteisen). Da nach den vorangegangenen Feststellungen an den blauen Spinellen zweiwertiges Eisen rein blau färbt und eine ganz andere Kurve gibt, bleibt für die braunen nur die Annahme von dreiwertigem Eisen übrig.

Wie die Absorptionskurven erkennen ließen, kann neben diesem Fe_2O_3 auch FeO untergeordnet vorhanden sein. Einen solchen Fall zeigt Nr. IV (vier kleine braunrote Kristalle zusammen), wo sich bei 0,65% Gesamteisen 0,43 Fe^{++} ergab. Die Differenz 0,52 kann nur als dreiwertiges Eisen vorhanden sein. Der Durchschnittswert der vier Kristalle würde ergeben: 0,469% FeO (entsprechend 0,43% Fe^{++}) und 4,49% Fe_2O_3 (entsprechend 0,52% Fe^{+++}). Die rote Lumineszenz mancher braunen Spinelle zeigt, daß auch Chrom untergeordnet auftreten kann. Nr. III mit merklicher Lumineszenz gab dementsprechend einen analytisch nachweisbaren Gehalt von 0,0044% Cr . Titan (I, II und III) und Mangan (I und II) sind nicht vorhanden.

Rote Spinelle.

Die Färbung der rein roten Spinelle durch Chrom brauchte nach den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht nochmals nachgewiesen zu werden. Die starke Lumineszenz und die analytischen Befunde sind Beweise genug. Daß neben dem Cr auch Eisen vorhanden sein kann, zeigen z. B. die Analysen von Karl Pfeil¹⁾; dort wurden, wie der Genannte dem Verfasser freundlichst brieflich mitteilte, hochrot gefärbte Spinelle untersucht und bei dem einen 1,50% Cr_2O_3 neben 0,60% FeO , bei dem anderen 1,37% Cr_2O_3 neben 0,78 FeO gefunden. Herr Pfeil teilte weiterhin mit, daß die Frage, ob es sich um FeO oder Fe_2O_3 handle, nicht entschieden worden sei. »Das Fe , das in dem Analysenbefund als FeO angegeben ist, war als solches berechnet«. Eine ältere Analyse von Abich bei C. F. Rammelsberg²⁾ zeigt ähnliche Verhältnisse: 1,40% Cr_2O_3 neben 0,74% FeO . O. Wild und R. Klemm haben das Eisen spektroskopisch nachgewiesen. O. Weigel und H. Ufer³⁾ weisen gleichfalls auf die mögliche Mitwirkung des Eisens hin.

1) Inaug. Diss. Heidelberg 1904, Ref. Ctrbl. Min. 1902, 446.

2) Min. Chem. 161. 4860.

3) N. Jb. Min. Beil.-Bd. 57, 478 und 484.

Zusammenfassung.

Analytische Untersuchungen über die farbgebenden Substanzen der roten, blauen, violetten und braunen Spinelle von Ceylon, deren Fragestellung sich aus den früheren Absorptionsmessungen¹⁾ ergab, bringen den Nachweis, daß die rein roten Spinelle im wesentlichen mit Chrom gefärbt sind, die rein blauen im wesentlichen mit FeO und die rein braunen im wesentlichen mit Fe_2O_3 . Neben der jeweils wesentlichen farbgebenden Substanz können die anderen genannten untergeordnet auftreten und bei genügender Konzentration Zwischentöne braunrot, blauviolett, rotviolett ergeben.

Eingegangen den 14. Nov. 1930.

1) Z. Krist. Jahrg. 1930 und 1931.

Zur Kristallmorphologie der Zinkblende unter besonderer Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 15 Textfiguren.)

Wir wollen hier die Frage behandeln, ob man den Zinkblendekristallen allein auf Grund der Wachstumserscheinungen eine übereinstimmende Aufstellung geben kann.

Sadebeck (1869) hat den ersten Versuch nach dieser Richtung unternommen. Groth (1878) hielt auf Grund seiner Beobachtungen die Sadebeckschen Regeln zur eindeutigen Aufstellung der Zinkblendekristalle für widerspruchsvoll. Auch erschien es ihm höchst unwahrscheinlich, daß sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten im Auftreten und der Beschaffenheit der Flächen ergeben sollten, durch welche man die beiden, in der Hemiedrie in Gegensatz tretenden Hälften unterscheiden könnte. Das Auftreten und die Oberflächenbeschaffenheit der Formen hängt von den Zuständen bei der Bildung des Kristalls ab; gerade so wie an einem Fundort die Kombination (100) (111) des Flußspates glänzende Oktaeder- und matte Würfelflächen, an einem andern erstere matt und letztere glänzend zeigt, geradeso wird an einem Fundort das eine Tetraeder, an dem andern das andere das glänzende oder vorherrschende sein. Die Hemiedrie beruht auf einer Verschiedenheit der Molekularbeschaffenheit in Richtungen, welche bei holodrischen Kristallen gleichwertig sind; eine Unterscheidung dieser Richtungen ist also nur möglich durch Eigenschaften, welche von der Molekularbeschaffenheit allein abhängen. Wenn auf einem solchen Wege eine Verschiedenheit der beiden hemiedrischen Hälften gefunden worden sein wird, so wird alsdann der Vergleich der Resultate mit denen der kristallographischen Entwicklung zeigen, welche Regelmäßigkeiten letztere beherrschen. Diesen Weg fand Becke (1883) in der Ätzung der Zinkblendekristalle mit Salzsäure. Er konnte durch Prüfung einer größeren Zahl von Zinkblendekristallen verschiedener Vorkommen zeigen, daß Sadebeck durch seine Regeln in der größeren Anzahl der Fälle zu einer richtigen Aufstellung geführt worden war. Becke stellte über die richtige Aufstellung der Zinkblendekristalle auf Grund der Wachstumserscheinungen folgende Sätze auf, von denen er einen Teil von Sadebeck wörtlich übernahm:

»1. Über das Auftreten sekundärer Formen ist zu bemerken, daß dieselben im positiven Oktanten überhaupt seltener sind als im negativen. Von den Triakistetraedern tritt (311) im positiven Oktanten häufiger auf als im negativen, wo es immer von weniger steilen Flächen [(833) (522) (211)] begleitet ist. Deltoeder treten, soviel mir bekannt ist, bloß im negativen Oktanten auf, ebenso die Hexakistetraeder mit einer Ausnahme.

2. Flächenzeichnung. 'Schaliger Bau kann bei beiden Tetraedern vorkommen; bei dem ersten (positiven) Tetraeder sind die Schalen stets geradflächig begrenzt, bei dem zweiten (negativen) Tetraeder treten als Begrenzung der Schalen lediglich vizinale Flächen oder gewölbte neben der scharfkantigen Begrenzung auf.'

Auf den Würfelflächen geht die Streifung bald nach dem einen, bald nach dem andern Tetraeder, bald nach beiden. Die Streifung nach dem positiven Tetraeder ist geradliniger, markierter; die Streifung nach dem negativen Tetraeder krummlinig, weitschweifig, oft durch parallele Reihen kleiner Knötchen hervorgebracht.

3. 'An dem einen Ende der trigonalen Achsen treten ebenflächige, an dem andern gewölbte Flächenelemente auf, es ist also der Bau in erster Stellung (im positiven Oktanten) vollkommener als in zweiter (im negativen Oktanten).'

4. Der Glanz ist ganz trügerisch; in manchen Fällen ist das positive, in andern Fällen das negative Tetraeder das glänzendere. Der mattere Glanz des negativen Tetraeders ist oft eine Folge natürlicher Ätzung.

Der Gegensatz des inneren Baues zwischen positiven und negativen Oktanten spricht sich deutlich in der Ausbildung, namentlich in der tektonischen Beschaffenheit der Kristalle aus. Die positiven Oktanten sind durch Flächenarmut, Ebenflächigkeit und geradlinige Flächenstreifung ausgezeichnet. In den negativen Oktanten sind die sekundären Formen häufiger, ferner treten viele gewölbte Flächen und vizinale Formen auf, die Flächenzeichnung ist oft krummlinig. Flächenausdehnung und Glanz sind zur Unterscheidung positiver und negativer Formen gar nicht, das Auftreten bestimmter sekundärer Formen (Leitformen) nicht ausnahmslos brauchbar.'

Kristalltracht und Formenentwicklung der Zinkblende.

Daß man sämtliche Kristallgestalten der Zinkblende zwei Trachttypen unterordnen kann, denen wir eine minerogenetische Bedeutung zuschreiben, glauben wir in einer früheren Arbeit (Lit. 3) gezeigt zu haben. Wir wollen die Formenentwicklung der Zinkblende (Fig. 4) unter Berücksichtigung dieser Trachttypen vor allem durch eigene Beobachtungen an Kristallen sehr verschiedenartiger Vorkommen kurz darstellen (Tabelle 4).

Beim kubooktaedrischen Typ sind $(1\bar{1}1)$, (111) , (100) Hauptwachstumsformen. Tritt ein Tetraeder besonders hervor, dann ist es fast immer das negative Tetraeder (Freiberg i. Sa., Binnental, Cornwall). Zu diesen Hauptformen kommt meist (110) in wechselnder Größe hinzu. Eine weitere Entwicklung zeigt sich gewöhnlich zuerst in den positiven Oktanten durch Erscheinen der Form (311) , die ja Sadebeck als Leitform dieser Oktanten ansah. Erst bei weiterer Komplikation kommt es zur starken Flächenentwicklung in den $[110]$ - und $[211]$ -Zonenstücken der negativen Oktanten. Gewinnt die Form (110) neben $(1\bar{1}1)$, (111) , (100) an Bedeutung, so können auch die $[400]$ Zonen zur stärkeren Entwicklung gelangen (Kapnik, Bottino).

Beim dodekaedrischen Typ ist die Form (110) alleinige Hauptwachstumsform. Wenn ein einziges Tetraeder dazukommt, dann ist es

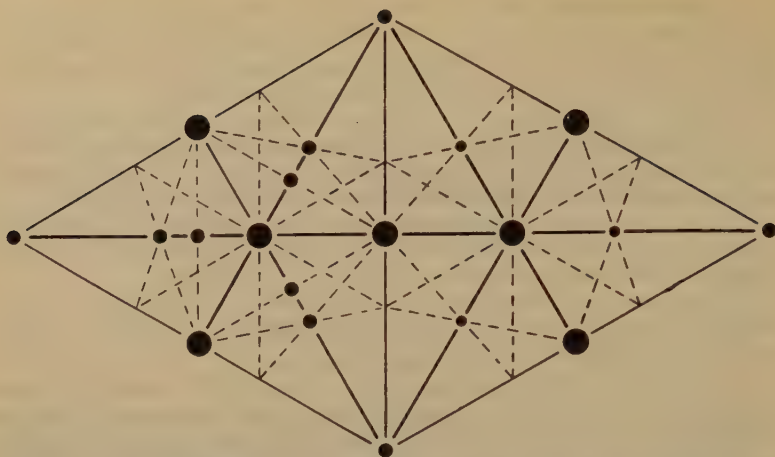


Fig. 1. Formenentwicklung der Zinkblende in Nigglicher Dreieckprojektion.



Fig. 2.

Fig. 2. (001) Fläche (Oradna) mit spindelförmig abgegrenztem Treppenbau, vizinalen negativen Hexakistetraedern entsprechend, in der Kombination (001) (111) (114). Vergr. 24 fach.



Fig. 3.

Fig. 3. (001) Fläche (Kapnik) mit disymmetrischen sechsseitigen Vizinalpyramiden (die beiden schwarzen, vertikal verlaufenden Linien sind Kombinationsstreifen mit dem negativen Tetraeder!) in der Kombination (110) (001) (111) (114). Vergr. 24 fach.

Tabelle 4.
I. Kubooktaedrischer Typ.

Vorkommen	Formen
Achmer bei Osnabrück	$\{1\bar{1}4\}$; $\{400\}$ $\{444\}$
Freiberg i. Sa.	$\{1\bar{1}4\}$; $\{440\}$ $\{444\}$ $\{1\bar{1}4\}$; $\{444\}$ $\{440\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{444\}$; $\{440\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{440\}$; $\{400\}$ $\{444\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt $\{1\bar{1}4\}$ $\{444\}$ $\{440\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Müsen, Siegerland	$\{444\}$ $\{440\}$; $\{1\bar{1}4\}$ 344 $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Salchendorf, Siegerland	$\{1\bar{1}4\}$ $\{444\}$ $\{440\}$; 344 $\{h\bar{l}l\}$, $\{h\bar{h}l\}$ gewölbt
Cornwall	$\{1\bar{1}4\}$ $\{444\}$ $\{400\}$
Rizbanya, Siebenbürgen	$\{1\bar{1}4\}$ $\{444\}$ $\{400\}$; $\{440\}$ 344
Oradna, Siebenbürgen	$\{444\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{400\}$; $\{440\}$ 344
Felsöbanya, Rumänien	$\{444\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{400\}$; $\{440\}$ 344 $3\bar{2}4$ $7\bar{5}3$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{444\}$; $\{440\}$ $\{444\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{400\}$; $\{440\}$ 344
Bottino b. Serravezza, Italien	$\{440\}$ $\{444\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{400\}$; $\{440\}$ 344
Kapnik, Rumänien	$\{440\}$ $\{444\}$ $\{1\bar{1}4\}$ $\{400\}$; 320 344

II. Dodekaedrischer Typ.

Alston Moor, Cumberland	$\{440\}$; $\{400\}$ $\{444\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt $\{440\}$; $\{400\}$ $\{444\}$ $3\bar{1}4$, — $2\bar{1}4$ gewölbt $\{440\}$; $\{444\}$ $\{400\}$ 344 $\bar{h}l\bar{l}$ gewölbt $\{440\}$; $\{400\}$ $\bar{h}l\bar{l}$ gewölbt
Frizington, Cumberland	$\{440\}$; $\{444\}$ $2\bar{1}4$ gewölbt
Joplin, Missouri	$\{440\}$; $\{444\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Pribram, Böhmen	$\{440\}$; $\{400\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Neudorf im Harz	$\{440\}$; $\{400\}$ $\{444\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Claustal im Harz	$\{440\}$; $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Müsen, Siegerland	$\{440\}$; $\{400\}$ $3\bar{1}4$ gewölbt
Horhausen, Westerwald	$\{440\}$; $\{400\}$ 344 $5\bar{2}2$ gewölbt
Ems	$\{440\}$; $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt
Holzappel b. Nassau	$\{440\}$; $\{444\}$ $\{h\bar{l}l\}$ gewölbt

stets das positive Tetraeder. Läßt man diese Tetraederfläche aufleuchten, dann leuchten gleichzeitig Flächenstücke an den positiven Dodekaederkanten auf, die mit den meist klein entwickelten $\{400\}$ Flächen Kerben an diesen Kanten bilden. In den negativen Oktanten werden die Dodekaederkanten stets, soweit wir beobachteten, durch gewölbte $\{h\bar{l}l\}$ Flächen abgestumpft.

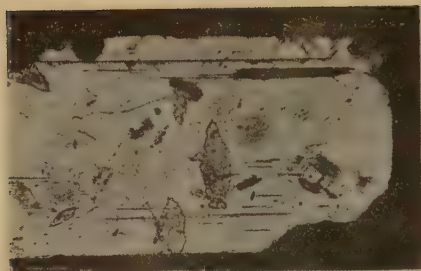


Fig. 4.

Fig. 4. (004) Fläche (Felsöbanya) mit vierseitigen Vizinalpyramiden, vizinalen Tetrakis-hexaedern entsprechend, in der Kombination (111) (111) (004) (110). Vergr. 24 fach.

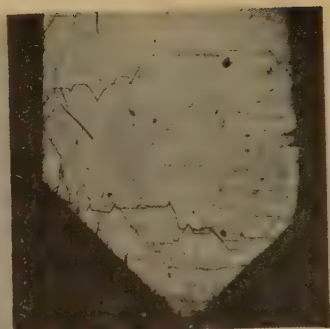


Fig. 5.

Fig. 5. (004) Fläche (Alston Moor) mit disymmetrischem sechsseitigem Treppenbau, wie bei der (001) Fläche in Fig. 3, in der Kombination (110) ($h\bar{1}l$) (111) (004). Vergr. 24 fach.



Fig. 6.

Fig. 6. (111) Fläche (Müsen) mit trisymmetrischen dreiseitigen Vizinalpyramiden, vizinalen Triakistetraedern entsprechend, in der Kombination (111) (110) (004) ($h\bar{1}l$) (111). Vergr. 24 fach.

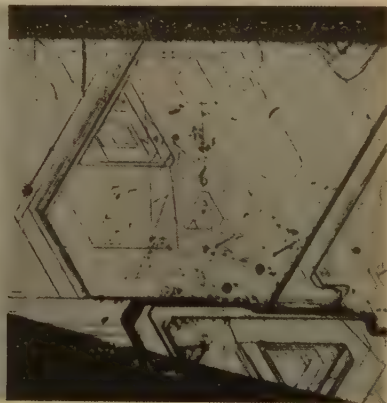


Fig. 7.

Fig. 7. (111) Fläche (Oradna) mit straffer sechsseitiger Kombinationsriefung in den [110] Zonen [die breiten dunklen Linien sind Kombinationsstreifen mit (004) und (110)!] in der Kombination (004) (111) (111). Vergr. 24 fach.

Vizinalerscheinungen der Hauptflächen der Zinkblende.

4. Hexaeder. Auf den Würfelflächen des kubooktaedrischen Typs haben wir meist eine Vizinalentwicklung nach den negativen Oktanten. Als typisches Beispiel wählen wir die schwarze Zinkblende von Oradna, deren Hexaederflächen einen spindelförmig abgegrenzten Treppenbau aufweisen (Fig. 2). Dieser Treppenbau entspricht vizinalen negativen Hexakistetraedern, die im idealen Falle auf den (400) Flächen disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden darstellen. Bei dem Übergangstyp, der neben den Hauptformen des Typ I noch (110) als wichtige Wachstumsform aufweist, tritt zur negativen Vizinalentwicklung der (400) Flächen noch eine positive Vizinalentwicklung, so daß im idealen Falle disymmetrische sechsseitige Vizinalpyramiden erscheinen (Fig. 3). Als Ausnahmeerscheinung kann der Übergangstyp auch einmal eine Vizinalentwicklung nach den [400] Zonen zeigen; es treten dann vierseitige Vizinalpyramiden, vizinalen Tetrakishexaedern entsprechend, auf (Fig. 4).

Der dodekaedrische Typ hat auf den (400) Flächen die gleiche Vizinalentwicklung wie der Übergangstyp, nur fällt die Kombinationsriefung gegen die positiven Oktanten gewöhnlich stärker ins Auge (Fig. 5).

Im allgemeinen zeigen also die Würfelflächen gegen die positiven Oktanten straffe vizinale Kombinationsriefung, gegen die negativen lose. Die manchmal zu beobachtende scharfe Kombinationsstreifung gegen die negativen Oktanten (z. B. bei der Zinkblende von Kapnik, vgl. Fig. 3 und vom Binnental) beruht auf der wiederholten Kombination des Würfels mit den benachbarten ($1\bar{1}1$) Flächen, hat also mit den Vizinalerscheinungen nichts zu tun.

2. Tetraeder. Die positiven (111) Flächen werden durch trisymmetrische dreiseitige oder sechsseitige Vizinalpyramiden vertreten, deren Flächen in den [110] Zonen liegen (Fig. 6). Meist sind diese Vizinalpyramiden so flach, daß die Vizinalerscheinungen nur im Treppenbau der Vizinalflächen zum Ausdruck kommen. Wir beobachten dann nur eine straffe vizinale drei- oder sechsseitige Kombinationsriefung in den [110] Zonen (Fig. 7). Wir wollen aber ausdrücklich betonen, daß die (111) Flächen vereinzelt auch eine lose Kombinationsriefung zeigen können, so wie sie für die negativen Tetraederflächen charakteristisch ist.

Die ($1\bar{1}1$) Flächen werden durch trisymmetrische drei- oder sechsseitige Vizinalpyramiden vertreten, deren Vizinalflächen meist gewölbt sind (Fig. 9) und den [110] Zonen nahe liegen. Kommt auf den ($1\bar{1}1$)

Flächen eine straffere Kombinationsstreifung vor, so kann man sie stets auf die wiederholte Kombination mit den benachbarten Flächen der Formen (100) , (110) zurückführen. Selten, aber charakteristisch für die $(1\bar{1}1)$ Flächen erscheint eine sechsseitige Kombinationsriefung nach den

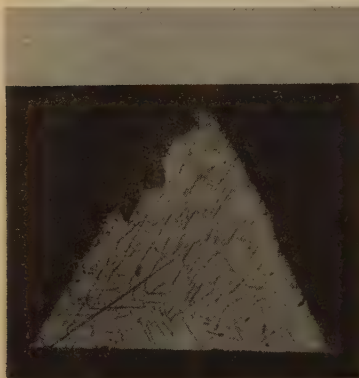


Fig. 8.

Fig. 8. $(1\bar{1}1)$ Fläche (Alston Moor) mit straffer trigonaler Kombinationsriefung in den $[110]$ Zonen in der Kombination $(110) (\bar{h}\bar{l}l) (111) (001)$. Vergr. 24 fach.

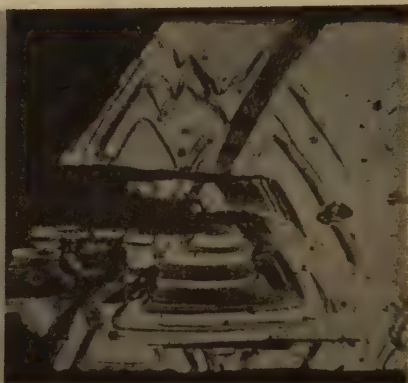


Fig. 9.

Fig. 9. $(1\bar{1}1)$ Fläche (Oradna) mit loser trigonaler Kombinationsriefung in den $[110]$ Zonen in der Kombination $(001) (111) (1\bar{1}1)$. Vergr. 24 fach.

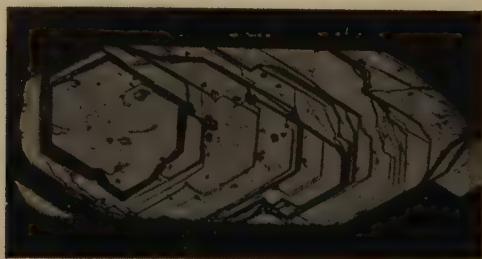


Fig. 10. $(1\bar{1}1)$ Fläche (Oradna) mit sechsseitiger Kombinationsriefung in den $[211]$ Zonen in der Kombination $(001) (111) (1\bar{1}1)$. Vergr. 24 fach.

$[211]$ Zonen (Fig. 10). In diesem Fall kommen auch negative Hexakistetraeder dieser Zonen mit einfacheren Indizes zur Entwicklung [vgl. Tabelle 4, Oradna $(3\bar{2}1)$, $(7\bar{5}3)$].

Diese Betrachtung der positiven und negativen Tetraederflächen gilt für den kubooktaedrischen Typ, der häufig beide Tetraeder nebenein-



Fig. 11.

Fig. 11. (110) Fläche (Neudorf) mit monosymmetrischen Vizinalfiguren in der Kombination (110) ($h\bar{1}l$) (111). Vergr. 24 fach.

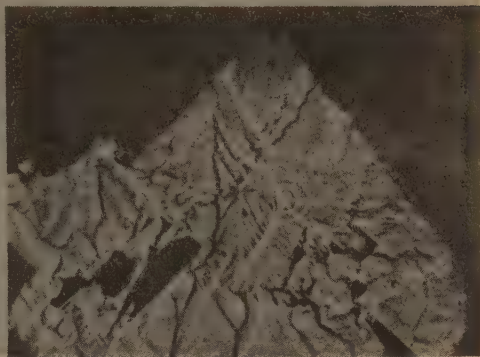


Fig. 12.

Fig. 12. (110) Fläche (Neudorf) mit monosymmetrischer fünfseitiger Vizinalpyramide in der Kombination (110) ($h\bar{1}l$) (111). Vergr. 24 fach.

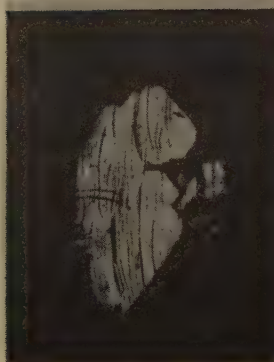


Fig. 13.

Fig. 13. (110) Fläche (Freiberg i. Sa.) mit Kombinationsriefung parallel der längeren Diagonale in der Kombination ($1\bar{1}1$) (110). Vergr. 24 fach.



Fig. 14.

Fig. 14. (110) Fläche (Kapnik) mit Kombinationsriefung parallel der kürzeren Diagonale und dadurch sichtbaren Zwillingslamellen in der Kombination (110) (001) (111) ($1\bar{1}4$). Vergr. 24 fach.

ander ausgebildet hat. Am dodekaedrischen Typ erscheint gewöhnlich nur das positive Tetraeder, das selten trisymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden, meist eine straffe dreiseitige Kombinationsriefung in den $[110]$ Zonen zeigt (Fig. 8).

3. Dodekaeder. Die (110) Flächen, die vor allem am dodekaedrischen Typ entwickelt sind, werden im idealen Falle durch monosymmetrische fünfseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 44 u. 42). Eine Vizinalfläche entspricht einem vizinalen negativen Deltoiddodekaeder, zwei Vizinalflächen einem vizinalen Tetrakisheptaeder und die beiden letzten Vizinalflächen einem vizinalen positiven Hexakistetraeder. Durch Häufung dieser Vizinalpyramiden können die (110) Flächen parallel der längeren Flächen diagonale gerieft erscheinen (Fig. 43). Durch wiederholte Ausbildung

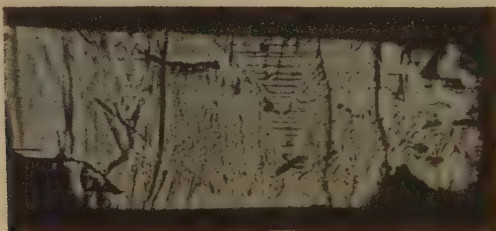


Fig. 43. (311) Fläche (Müsen) mit monosymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide in der Kombination (111) (110) (001) $(h\bar{1}l)$ (311) $(4\bar{1}1)$. Vergr. 32fach.

der beiden, einem vizinalen Tetrakisheptaeder entsprechenden Vizinalflächen erscheint auf den (110) Flächen eine auffallende Kombinationsriefung parallel der kürzeren Flächendiagonale (Zinkblende von Freiberg i. Sa. und Kapnik Fig. 44).

4. Positives Triakistetraeder (311) . Die (311) Flächen werden durch monosymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden vertreten; eine Vizinalfläche entspricht einem vizinalen Triakistetraeder, dessen erster Index wenig größer als 3 ist, die beiden übrigen Vizinalflächen entsprechen einem vizinalen Hexakistetraeder nahe den Zonen $[211]$ (Fig. 45). Durch Häufung dieser Vizinalpyramiden erscheinen die (311) Flächen manchmal parallel ihrer Diagonallinie gerieft.

5. Negative Triakistetraeder. Die negativen Triakistetraeder, die fast immer dem Zonenstück $(3\bar{1}1) - 2\bar{1}1$ angehören, sind stets gewölbt. Die Wölbung liegt entweder in der Zone $[110]$, so daß man beim Einstellen dieser Zone am Goniometer ein langes Reflexband in dem erwähnten Zonenstück beobachtet, wobei einzelne Reflexe etwas stärker hervortreten können, oder die Wölbung geht nach den benach-

barten Dodekaederflächen, so daß man beim Einstellen der Zone [110] am Goniometer ein Reflexband beobachtet, das die [110] Zone an einer Stelle kreuzt, die einer negativen Triakistetraederfläche mit einfachen Indizes nahe kommt. Diese gewölbten Triakistetraederflächen sind an allen Kristallen des dodekaedrischen Typs ausgebildet und ermöglichen ohne weiteres eine richtige Aufstellung der Kristalle.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund der Formenentwicklung stellen wir die Zinkblende zum oktaedrisch isoharmonischen Kristalltyp.

2. Vom minerogenetischen Standpunkte aus kann man die Kristallgestalten der Zinkblende in zwei Trachttypen aufteilen:

a) Der minerogenetisch ältere Typ I hat als Hauptwachstumsformen (111), (111), (100); wir bezeichnen ihn als kubooktaedrischen Typ. Er zeigt gewöhnlich schwarze Farbe oder seltener auffallend lichte Farbtöne (grünlich, gelblich, farblos).

b) Der minerogenetisch jüngere Typ II ist durch die Wachstumsform (110) gekennzeichnet; wir nennen ihn dodekaedrischen Typ. Er ist meist durch hell- bis dunkelrote Farbtöne ausgezeichnet (Rubinblende).

3. Auf Grund der Formenentwicklung und der Vizinalerscheinungen der Hauptformen kann man allen Zinkblendekristallen eine übereinstimmende Aufstellung geben.

Literatur.

1. F. Becke, Ätzversuche an der Zinkblende. Min. u. petr. Mitt. 5, 457—526, 1883.
2. P. Groth, Die Mineraliensammlung der Kaiser Wilhelms-Universität Straßburg. Straßburg-London 1878.
3. G. Kalb und L. Koch, Die Kristalltracht der Zinkblende in minerogenetischer Betrachtung. Ctrbl. Min. (A) 1929, 353—357.
4. A. Sadebeck, Über die Kristallformen der Blende. Z. geol. Ges. 21, 620 bis 639, 1869.
5. A. Sadebeck, Hemiedrie der scheinbar holloedrischen Formen der Blende und des Kupferkieses. Z. geol. Ges. 24, 179—186, 1872.
6. A. Sadebeck, Über geneigtflächige Hemiedrie. Z. geol. Ges. 30, 567—614, 1878.

Geologisch-mineralogisches Institut der
Universität Köln.

Eingegangen den 20. Nov. 1930.

Das Problem der quantitativen Mikroskopie der Erzminerale und seine Lösung.

Zugleich ein Beitrag zu den Erscheinungen der Reflexion
des Lichts an anisotropen absorbierenden Kristallen.

Von

M. Berek in Wetzlar.

(Mit 44 Textfiguren.)

I. Teil.

Zusammenstellung der wichtigsten Bezeichnungen.

Für diejenigen Leser, welche den Abschnitt B überschlagen, stelle ich im folgenden alle diejenigen Bezeichnungen zusammen, welche auch in den anderen Kapiteln benutzt werden.

- n : Brechungsindex.
- κ : Absorptionsindex.
- i : Imaginäre Einheit.
- $n' = n(1 - i\kappa)$: Komplexer Brechungsindex.
- n_o : Brechungsindex des Einfallsmediums.
- e : Einfallswinkel.
- χ_E : Polarisatorazimut gegen die Einfallsebene.
- δ_h : Objektazimut gegen die Einfallsebene; mit dem Index 1: Polarisationsazimut der schnelleren gebrochenen Welle gegen die Einfallsebene.
- δ_h : Elliptizität des Polarisationszustandes der gebrochenen Wellen.
- δ_R : Elliptizität des Polarisationszustandes der reflektierten Welle.
- ψ_R : Azimut der Polarisationsellipse des reflektierten Lichtes gegen die Einfallsebene.
- \mathcal{A}_R : Relative Phasendifferenz der senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten im reflektierten Licht.
- Γ_R : Zu \mathcal{A}_R entsprechender Gangunterschied (für D).
- χ_R : Azimut der nach Aufhebung von \mathcal{A}_R bzw. Γ_R wieder hergestellten linearen Polarisation im reflektierten Licht gegen die Einfallsebene.
- p_R : Polarisationsgrad des reflektierten Lichts, wenn das einfallende Licht unpolarisiert ist.
- α_p : Zu p_E entsprechende Winkelablesung am Dichroskopanalysator.
- \mathfrak{R}_s : Reflexionsvermögen, Anteil senkrecht zur Einfallsebene.
- \mathfrak{R}_p : Reflexionsvermögen, Anteil parallel zur Einfallsebene.

\mathfrak{R} : Reflexionsvermögen isotroper Medien.

\mathfrak{R}_1 : Uniradiales Reflexionsvermögen der schnelleren gebrochenen Welle.

\mathfrak{R}_2 : Uniradiales Reflexionsvermögen der langsameren gebrochenen Welle.

$\angle \mathfrak{R}_h = |\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|$: Bireflexion des Anschliffs.

$\mathfrak{R}_h = \frac{1}{2}(\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_1)$: Mittlere Reflexion des Anschliffs.

$\mathfrak{R}_{+ \text{ min}}$: Minimalintensität zwischen gekreuzten Nicols (Anisotropieeffekt in der Normallage).

$\mathfrak{R}_{+ \text{ max}}$: Maximalintensität zwischen gekreuzten Nicols (Anisotropieeffekt in der Diagonallage).

$\mathfrak{R}_\gamma > \mathfrak{R}_\beta > \mathfrak{R}_\alpha$: Die drei Hauptreflexionsvermögen.

$\alpha - \gamma$
 \mathfrak{R} : Mittelwert der drei Hauptreflexionen.

\mathfrak{R} : Irgend ein Zwischenwert des Reflexionsvermögens zwischen dem maximalen \mathfrak{R}_γ und dem minimalen \mathfrak{R}_α .

$\alpha - \gamma$
 $\angle \mathfrak{R}$: Mittelwert der drei Hauptbireflexionen $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\beta$, $\mathfrak{R}_\beta - \mathfrak{R}_\alpha$, $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$.

$\angle \mathfrak{R}$: Irgendein Zwischenwert der Bireflexion zwischen den drei Hauptbireflexionen.

φ : »Auslöschungswinkel«: Orientierung der Polarisationsellipsen der gebrochenen Wellen gegen eine kristallographisch bemerkenswerte Richtung.

A. Warum die quantitative Mikroskopie der Erzminerale noch ein Problem ist.

Während die Metallographie sich im wesentlichen zu einer Gefügekunde der metallischen Werkstoffe entwickelt hat, sehen wir die Mikroskopie der Erzminerale im Auflicht bereits in ihren Anfängen in Wege einlenken, die durchaus parallel gehen zu denen, die uns aus der mikroskopischen Physiographie und Diagnostik durchsichtiger Minerale geläufig sind, und die gekennzeichnet werden durch das Streben nach quantitativen Bestimmungsmethoden. Dieses Ziel ist schon in dem ersten zusammenfassenden Werk über diesen neuen Wissenszweig von H. Schneiderhöhn¹⁾ klar hervorgehoben worden. Aber gerade dasjenige Kapitel dieses Werkes, welches von den optischen Grundlagen handelt, das also am meisten dazu berufen erschien, den diagnostischen Charakter zu fördern, läßt diese Zielstrebigkeit vermissen und beschränkt sich auf eine Darstellung der Erscheinungen unter lediglich qualitativen

1) H. Schneiderhöhn, Anleitung zur mikr. Bestimmung und Untersuchung von Erzen usw. Berlin 1922, 292 Seiten.

Gesichtspunkten. Der Grund, der mich, den Verfasser jenes Kapitels, zu einer solchen Einstellung damals veranlaßt hat, ist in dem einleitenden und in dem abschließenden Abschnitt¹⁾ jenes Kapitels ausdrücklich genannt worden: Es war die mir noch unzureichend erscheinende Fundierung der bis dahin für das Auflichtmikroskop entwickelten quantitativen Meßmethoden. Dieser Hinweis hätte ein offenes und dankbares Arbeitsfeld bedeuten können. Man hat aber in der Folgezeit die Literatur anstatt mit kritischen Untersuchungen wieder nur mit Referaten²⁾ über jene alten Methoden bereichert und hat das prinzipielle Problem, inwieweit das Differenzierungsvermögen und die Zuverlässigkeit jener Methoden unter den Bedingungen mikroskopischer Beobachtung dafür hinreichen, um diese Methoden wirklich zu einer nutzbaren Grundlage für die Diagnostik der Erzminerale nach quantitativen Gesichtspunkten machen zu können, gar nicht berührt.

Als ich meinen ursprünglichen Plan, die Gesamtheit der theoretisch möglichen Meßparameter auf ihre diagnostische Nutzbarkeit hin zu untersuchen, schon im Jahre 1922 zufolge anderer Arbeiten vorläufig zurückstellen mußte, schlug H. Schneiderhöhn vor, zunächst wenigstens das Reflexionsvermögen weiter zu verfolgen, weil es nach seinen in qualitativen Beobachtungen gewonnenen Erfahrungen als der vielleicht aussichtsvollste Meßparameter gelten konnte. Zu diesem Zweck entwarf ich ebenfalls schon 1922 ein Mikrophotometer, das sich so am Mikroskop adaptieren ließ, daß es einen Übergang von der Beobachtung zur Messung und umgekehrt rasch auszuführen erlaubte. Das erste Versuchsmodell, welches aber erst einige Jahre später fertig wurde, erhielt Herr Schneiderhöhn. Seinem freien Ermessen mußte im einzelnen die Wahl der Versuchsbedingungen überlassen werden, da Untersuchungen hierzu von meiner Seite damals noch nicht vorlagen. Im Grunde kam es hierauf vorerst gar nicht so sehr an als vielmehr darauf, zunächst unter irgendwelchen, aber konstant gehaltenen Meßbedingungen lediglich das Differenzierungsvermögen der mit dem Photometer gemessenen Intensitäten des reflektierten Lichtes möglichst hinsichtlich aller Erzminerale zu erproben. Diese orientierende, umfangreiche Vorarbeit hat H. Frick³⁾ im Mineralogischen Institut zu Freiburg i. B. ausgeführt. Das im Hinblick auf die genannte Fragestellung positive Ergebnis der Arbeit ließ nunmehr auch für mich eine weitere Verfolgung des Problems lohnend erscheinen. Methodisch war noch so gut wie alles ungeklärt: Man wußte nicht ein-

1) M. Berek in H. Schneiderhöhn, Anleitung usw. S. 65, 66 und 74.

2) K. Schloßmacher, Fortschritte der Mineralogie usw. 9, 464—484. 1924.
— L. C. Glaser, Z. techn. Physik 5, 253—260. 1924. — J. Orcel, Bl. Soc. Min. France 47, 272—364. 1924. 3) H. Frick, N. J. Min. (A), Beil.-Bd. 61, 34—86. 1930.

mal, in welcher Beziehung die gemessenen Intensitätsbeträge zu dem »Reflexionsvermögen« standen, das ja physikalisch für senkrechten Lichteinfall definiert ist, und vollends, ob es möglich sein würde, eine eindeutige Beziehung in dieser Richtung zu finden. Übrigens betrifft dieselbe Schwierigkeit die Methoden, welche mit anderen Meßparametern im Auflicht arbeiten, in gleicher Weise. Denn den idealen senkrechten Lichteinfall können wir beim Auflichtmikroskop unter Verwendung des Prismas im Opakilluminator — nur dieses kommt für die Messungen praktisch in Frage — technisch nicht realisieren, sondern es müssen sogar außer schiefe Lichteinfall, mit wachsenden Vergrößerungen aus Gründen zureichender Helligkeit zunehmend, Strahlenbündel von Null verschiedener Öffnung zur Beleuchtung verwandt werden. Trotzdem ist zu fordern, sofern nämlich die Messungen einen wohldefinierten physikalischen Sinn haben sollen, daß immer für die Meßparameter solche Zahlenwerte ermittelt werden, wie sie der Idealfall senkrechten Lichteinfalls ergeben würde. Das ist offenbar viel verlangt, da in Wirklichkeit die Meßparameter sämtlich vom Einfallswinkel abhängig sind — man denke nur an die klassische Methode von P. Drude, in der diese Abhängigkeit gerade meßtechnisch ausgenutzt wird. — So bestanden für eine Lösung des Problems von vornherein nicht gerade günstige Aussichten. Trotzdem wurde es wegen seiner großen praktischen Bedeutung in Angriff genommen. Zunächst mußten die theoretischen Entwicklungen über das Bekannte hinaus weitergeführt werden; denn in der Literatur liegen bisher nur für isotrope absorbierende Medien explizite Entwicklungen von ausreichender Allgemeinheit vor¹⁾. Für anisotrope absorbierende Medien dagegen enthält die Literatur methodisch nutzbare Entwicklungen nur im Anschluß an die zuerst von P. Drude²⁾ benutzte Methode des sogenannten »Haupteinfallswinkels«. Diese Methode kommt aber für die Mikroskopie gar nicht in Frage; denn die hierzu erforderliche Messung der Einfallswinkel wäre im Mikroskop in einer auch nur annähernd ausreichenden Genauigkeit gar nicht möglich.

Es wird auch dem mathematisch nicht interessierten Leser empfohlen, von dem Inhalt des Abschnittes B wenigstens summarisch Kenntnis zu nehmen, da dort die Definitionen und die für das praktische Problem in Frage kommenden Grunderscheinungen entwickelt sind.

1) W. Voigt, Kompendium d. theor. Physik, **2**, 746. Leipzig 1896. — O. Wiener, Abh. Sächs. Ges. **30**, 495—555. 1908. — Chr. Pfeiffer, Beiträge zur Kenntnis der Metallreflexion, Diss. Gießen 1912; 49 Seiten.

2) P. Drude, Wied. Ann. **32**, 584. 1887; **34**, 489. 1888. — G. Horn, N. J. Min. Beil.-Bd. **12**, 269. 1899. — E. C. Müller, N. J. Min. Beil.-Bd. **17**, 187. 1903. — C. Försterling, N. J. Min. Beil.-Bd. **25**, 344. 1907.

B. Die Reflexion des Lichtes an anisotropen absorbierenden Medien (unter besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Meßtechnik).

1. Die allgemeine Lösung der Grenzbedingungen für schiefen Lichteinfall.

Die allgemeine Lösung der Grenzbedingungen für absorbierende Medien ist formal dieselbe wie für vollkommen durchsichtige Medien, nur sind im allgemeinen Falle sämtliche Größen komplex zu schreiben. Wir wollen diese durch den Index ' andeuten. Ihre einfachste Form erhält die Lösung bei Benutzung der von J. Mac Cullagh¹⁾ eingeführten uniradiellen Polarisationsazimute. Diese verlieren zwar für absorbierende Medien im allgemeinen ihren physikalischen Sinn, weil wegen der elliptischen Schwingungsform der gebrochenen Wellen es kein Polarisationsazimut der einfallenden Welle gibt, bei dem nur eine gebrochene Welle im anisotropen absorbierenden Medium entsteht. Wir können aber formal mit den komplexen uniradiellen Polarisationsazimuten rechnen, wodurch die Lösungen sehr erleichtert werden. Die allgemeine Lösung der Grenzbedingungen lautet dann für die magnetische Kraft, deren Richtung dem Polarisationsvektor entspricht:

$$(1) \quad \begin{aligned} R'_s &= \frac{E'_p \{ R'_{s1} E'_{s2} - R'_{s2} E'_{s1} \} - E'_s \{ R'_{s1} E'_{p2} - R'_{s2} E'_{p1} \}}{E'_{p1} E'_{s2} - E'_{p2} E'_{s1}} \\ R'_p &= \frac{E'_p \{ R'_{p1} E'_{s2} - R'_{p2} E'_{s1} \} - E'_s \{ R'_{p1} E'_{p2} - R'_{p2} E'_{p1} \}}{E'_{p1} E'_{s2} - E'_{p2} E'_{s1}}. \end{aligned}$$

Hierin beziehen sich E auf die einfallende, R auf die reflektierte Welle, s auf die Komponente senkrecht zur Einfallsebene, p auf die parallel zur Einfallsebene, 1 auf die schnellere, 2 auf die langsamere Welle, und die uniradiellen Amplituden sind:

$$(2) \quad \begin{aligned} 2 E'_{ph} &= \frac{\cos r'_h \cos \delta'_h}{\cos e} + \frac{\sin r'_h \cos \delta'_h}{\sin e} \\ 2 R'_{ph} &= -\frac{\cos r'_h \cos \delta'_h}{\cos e} + \frac{\sin r'_h \cos \delta'_h}{\sin e} \\ 2 E'_{sh} &= \sin \delta'_h + \frac{\sin r'_h}{\sin e \cos e} m'_h \\ 2 R'_{sh} &= \sin \delta'_h - \frac{\sin r'_h}{\sin e \cos e} m'_h \end{aligned}$$

gültig für die Indizes $h=1$ und $h=2$. e ist der Einfallswinkel, reell geschrieben, da das erste Medium als isotrop und vollkommen durch-

1) J. Mac Cullagh, Phil. Mag. 8 (3), 403. 1835; 10, 42. 1837.

sichtig angenommen ist; r' ist der Brechungswinkel, δ' das Polarisationsazimut der gebrochenen Wellen gegen die Einfallsebene, m' schließlich eine Abkürzung für

$$(3) \quad m'_h = \frac{1}{q_h^2} \{ (a'_{11} \cos r'_h - a'_{31} \sin r'_h) \sin \delta'_h + a'_{12} \cos \delta'_h \} \\ = \cos r'_h \sin \delta'_h \pm \sin r'_h \operatorname{tg} \tau'_h$$

worin die $a'_{\nu\mu}$ drei der komplexen Polarisationskonstanten sind, q'_h die komplexe Fortpflanzungsgeschwindigkeit der gebrochenen Wellen und τ'_h den Winkel zwischen Strahl und Wellennormale bedeutet. Hinsichtlich der Wahl der Koordinatensysteme und der Zählweise der Winkel vergleiche P. Kaemmerer¹⁾, der das entsprechende Problem für vollkommen durchsichtige Medien sehr eingehend behandelt hat, und dem wir uns in der Wahl der Koordinatensysteme und in der Zählweise der Winkel im Interesse der Einheitlichkeit anschließen.

Die zu R'_s und R'_p gehörigen Intensitäten ergeben sich, wenn man die Norm der komplexen Ausdrücke R'_s bzw. R'_p bildet, was wir durch ein vorgesetztes N kennzeichnen wollen. Das Reflexionsvermögen erhält man durch Division dieser Norm durch die Norm von E' , also:

$$(4) \quad \Re_s = \frac{N(R'_s)}{N(E')} \quad \Re_p = \frac{N(R'_p)}{N(E')} \\ \Re = \frac{N(R'_s) + N(R'_p)}{N(E')},$$

wobei $N(E') = N(E'_s) + N(E'_p)$ ist. Das Polarisationsazimut ϱ' der reflektierten Welle folgt aus

$$(5) \quad \frac{R'_s}{R'_p} = \operatorname{tg} \varrho'.$$

Die Komplexität der in diese allgemeine Lösung eingehenden Größen hat folgende Bedeutung:

Komplexität der Amplituden und ihrer Komponenten bedeutet komplexe Polarisationsazimute, d. h. elliptisch polarisierte Wellen. Schreibt man demgemäß

$$(6) \quad \frac{E'_s}{E'_p} = \operatorname{tg} \epsilon' = \operatorname{tg} \chi_E e^{i\Delta E} \\ \frac{R'_s}{R'_p} = \operatorname{tg} \varrho' = \operatorname{tg} \chi_R e^{i\Delta R},$$

so ist χ das Azimut der linear polarisierten Welle, in welche die elliptisch polarisierte Welle übergeht nach Kompensation der Phasen-

¹⁾ P. Kaemmerer, N. J. Min. Beil.-Bd. 20, 466 u. ff. 1904.

differenz \mathcal{A} ihrer Komponenten senkrecht und parallel zur Einfallsebene. Bringt man allgemein die komplexen Polarisationsazimute auf die Form

$$(7) \quad \text{tg} \chi' = \text{tg} \chi e^{i\mathcal{A}} = \text{tg} \chi (\cos \mathcal{A} + i \sin \mathcal{A}) = \frac{c + di}{a + bi},$$

so ergibt eine leichte Ausrechnung:

$$(8) \quad \begin{aligned} \text{tg} \mathcal{A} &= \frac{ad - bc}{ac + bd}, \\ \text{tg} \chi &= \frac{ad - bc}{(a^2 + b^2) \sin \mathcal{A}} = \pm \sqrt{\frac{c^2 + d^2}{a^2 + b^2}}. \end{aligned}$$

Das in Frage kommende Vorzeichen des letzten Ausdrucks wird durch das Vorzeichen des davorstehenden Ausdrucks entschieden. Aus (6) folgt durch Bildung der Norm

$$(9) \quad \begin{aligned} \Re_s : \Re_p &= N(R'_s : R'_p) = \text{tg}^2 \chi_R, \\ \Im_s : \Im_p &= N(E'_s : E'_p) = \text{tg}^2 \chi_E. \end{aligned}$$

In derselben Art kann man formal die Komplexität des Polarisationsazimutes δ' der gebrochenen Wellen darstellen; doch würde das keinen physikalischen Sinn haben, da hier die Umwandlung der elliptischen Polarisation in lineare technisch unmöglich ist. Eine physikalische Darstellung ergibt sich hier durch Einführung der Elliptizität \mathcal{J} des Polarisationszustandes. Sind a und b die beiden Hauptachsen der Polarisationsellipse, so ist die Elliptizität definiert durch

$$(10) \quad \text{tg} \mathcal{J} = \frac{b}{a}.$$

Wenn dann ψ (reell) das Azimut von a gegen die Einfallsebene ist, bestehen zwischen den Bestimmungsgrößen \mathcal{A} , χ , \mathcal{J} , ψ einer elliptisch polarisierten Welle folgende Beziehungen¹⁾:

$$(11) \quad \begin{aligned} \mp \sin \mathcal{A} &= \frac{\sin 2\mathcal{J}}{\sin 2\chi}, \\ \cos \mathcal{A} &= \frac{\sin 2\psi \cos 2\mathcal{J}}{\sin 2\chi}. \end{aligned}$$

Das doppelte Vorzeichen in dem ersten Ausdruck entspricht rechtem bzw. linkem elliptischen Polarisationszustand. Wir brauchen aber diese Unterscheidung im einzelnen, wenigstens bei Aufstellung der Intensitätsformeln, nicht zu machen, da die Zweideutigkeit des Vorzeichens sich bei der

1) Vgl. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig und Berlin 1906, S. 9, 10.

Bildung der Norm forthebt. Die Formeln (41) sind in gleicher Weise auf die gebrochenen Wellen wie auf die reflektierte Welle anwendbar. Speziell für die gebrochenen Wellen setzen wir

$$\sin 2\delta'_h = \sin 2\chi_h e^{i\mathcal{A}_h}$$

$$\psi_h = \delta_h.$$

Dann ist δ_h (reell), auf die Einfallsebene bezogen, das Objektazimut, und, wenn wir entwickeln

$$e^{i\mathcal{A}_h} = \cos \mathcal{A}_h + i \sin \mathcal{A}_h,$$

erhalten wir mit Hilfe von (41) nach leichter Rechnung für die komplexen Polarisationsazimute δ'_h der gebrochenen Wellen die physikalisch unmittelbar interpretierbare Darstellung

$$(12) \quad \sin 2\delta'_h = \sin 2\delta_h \cos 2\mathcal{A}_h \mp i \sin 2\mathcal{A}_h.$$

Diese einfache Beziehung erlaubt es, die Diskussion der Erscheinungen der Reflexion des Lichts an anisotropen absorbierenden Medien allgemeiner durchzuführen und leichter zu übersehen sowie auch numerische Auswertungen bequemer auszuführen als sonst möglich ist. Für einachsige Kristalle ist immer $\mathcal{A}_h = 0$, für rhombische nur noch für Wellennormalen, die in den kristallographischen Symmetrieebenen liegen. Auch für die Kristalle der niedrigsten Symmetrie bleibt \mathcal{A}_h im allgemeinen klein, solange der Absorptionsindex klein ist; für die beiden Ebenen, welche auf der Ebene der sogenannten Windungsachsen senkrecht stehen und den Winkel zwischen den Windungsachsen halbieren, ist sogar in Strenge immer $\mathcal{A}_h = 0$. Nur mit Annäherung der Fortpflanzungsrichtung an die Richtung der Windungsachsen steigt \mathcal{A}_h zu größeren Werten an, in Richtung der Windungsachsen selbst erreicht \mathcal{A}_h seinen maximalen Wert $\frac{\pi}{4}$.

Die Komplexität schließlich, der Brechungswinkel r'_h , bedeutet, daß im absorbierenden Medium die Flächen gleicher Amplituden und die Flächen gleicher Phasen gegeneinander geneigt sind. Diese Neigung ist gleich dem reellen Brechungswinkel. Die komplexen Brechungswinkel der Wellennormalen befolgen das gewöhnliche, nur in komplexer Form geschriebene Brechungsgesetz:

$$(13) \quad n_0 \sin e = n'_h \sin r'_h,$$

wobei ist

$$(14) \quad \frac{n_0}{n'_h} = \frac{n_0}{n_h(1 - ix_h)} = \frac{n_0}{n_h(1 + x_h^2)} + i \frac{n_0 x_h}{n_h(1 + x_h^2)}$$

$$= a_h + b_h i = a_h(1 + ix_h).$$

Meßtechnisch spielen die Größen E'_s , E'_p , δ'_h und e , bzw. χ_E und \mathcal{A}_E die Rolle von Versuchsbedingungen. Für die Verhältnisse des Erzmikroskops ist ihre Bedeutung folgende: χ_E in (6) ist das Polarisationsazimut des Polarisators gegen die Einfallsebene. Damit die Einfallsebene meßtechnisch hinreichend definiert ist, darf nicht die ganze oder halbe Öffnung des Objektivs zur Beleuchtung benutzt werden, sondern nur ein spaltförmiger Streifen parallel zur Symmetrieebene des Opakilluminators. Dieser definiert dann die Einfallsebene. Meßtechnisch kommen aus Symmetriegründen für χ_E nur die Azimute 0 , $\frac{\pi}{2}$ und $\pm \frac{\pi}{4}$ in Frage. \mathcal{A}_E ist die Phasendifferenz, welche bei der Reflexion im Prisma des Opakilluminators auftritt. \mathcal{A}_E wird Null für $\chi_E = 0$ und $\chi_E = \frac{\pi}{2}$. Dagegen hat \mathcal{A}_E für $\chi_E = \pm \frac{\pi}{4}$ einen Wert, der vom Einfallswinkel am Prisma und von der besonderen Art des Prismas abhängt. Da sich hierdurch für die Messungen unkontrollierbare Verhältnisse ergeben, ist das Azimut $\chi_E = \pm \frac{\pi}{4}$ nur dann meßtechnisch möglich, wenn \mathcal{A}_E sich aus den Lösungen heraushebt. Wie wir später sehen werden, besteht in der Tat diese Möglichkeit. Es ist interessant, dies zu betonen, da bisher vor der Benutzung des Polarisatorazimutes $\chi_E = \pm \frac{\pi}{4}$ seitens anderer Autoren ausschließlich und nachdrücklichst gewarnt worden ist.¹⁾ Die azimutale Orientierung δ_h des Anschliffs auf dem Mikroskopdrehtisch gegen die Einfallsebene wird durch die Richtung der gebrochenen Wellen im Kristall bestimmt, also durch den Einfallswinkel e und durch die kristallographische Orientierung des Anschliffs gegen das komplexe Indexellipsoid. Es variieren also δ_h , n_h , κ_h und ϑ_h mit dem Einfallswinkel und der Richtung des Anschliffs. Da diese Abhängigkeit eine sehr komplizierte ist, wird eine allgemeine und zugleich strenge Lösung des Problems in expliziter Form unmöglich. Man muß daher versuchen, entweder Spezialfälle herauszuarbeiten oder für allgemeinere Fälle Näherungsformeln aufzustellen. Von den Spezialfällen interessiert uns vornehmlich der für senkrechten Lichteinfall, da dies der Idealfall ist, aus dem sich die Definitionen ableiten, und auf den sich daher alle Angaben bei erzmikroskopischen Messungen beziehen müssen. Näherungsformeln für schiefen Lichteinfall ergeben sich, wenn es gelingt, das System (2) hinsichtlich der Größen r'_h , δ'_h , m'_h wesentlich zu vereinfachen.

¹⁾ Vgl. J. Orclé, Bl. Soc. Min. France **47**, 293. 1924.

2. Lösungen für senkrechten Lichteinfall.

Für $e = 0$ wird $r'_h = 0$ und gemäß (3) $m'_h = \sin \delta'_h$. Benutzt man noch das Brechungsgesetz (43), so nimmt das System (2) der uniradiellen Amplituden folgende einfache Form an:

$$\begin{aligned}
 (15) \quad 2 E'_{ph} &= + \left(1 + \frac{n_0}{n'_h} \right) \cos \delta'_h \\
 2 R'_{ph} &= - \left(1 - \frac{n_0}{n'_h} \right) \cos \delta'_h \\
 2 E'_{sh} &= + \left(1 + \frac{n_0}{n'_h} \right) \sin \delta'_h \\
 2 R'_{sh} &= + \left(1 - \frac{n_0}{n'_h} \right) \sin \delta'_h.
 \end{aligned}$$

Da bei senkrechtem Lichteinfall die beiden gebrochenen Wellen eine gemeinsame Fortpflanzungsrichtung haben, liegen die Hauptachsen ihrer Polarisationsellipsen zueinander gekreuzt, und es ist $\vartheta_1 = \vartheta_2$. Es besteht daher hier für die Polarisationsazimute δ'_h die einfache Beziehung

$$(15a) \quad \delta'_2 = \frac{\pi}{2} + \delta'_1$$

Hiermit erhält man, wenn man (15) in (4) einsetzt:

$$\begin{aligned}
 (16) \quad R'_s &= \frac{E'_p \left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \sin 2 \delta'_1 + E'_s \left\{ \left(1 - \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(1 - \frac{n_0}{n'_2} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \right) \cos^2 \delta'_1 \right\}}{\left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \right)} \\
 R'_p &= - \frac{E'_p \left\{ \left(1 - \frac{n_0}{n'_2} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(1 - \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \right) \cos^2 \delta'_1 \right\} + E'_s \left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \sin 2 \delta'_1}{\left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \right)}
 \end{aligned}$$

Da nun bei senkrechtem Lichteinfall der Begriff der Einfallsebene seine Bedeutung verliert, spielt das Azimut χ_E des Polarisators für das Reflexionsproblem hier prinzipiell keine irgendwie typische Rolle. Es kann also, ohne der Allgemeinheit irgendwie Abbruch zu tun, ein beliebiger Wert für χ_E in die Formeln eingeführt werden. Wir wählen einen solchen, daß \mathcal{A}_E verschwindet, am einfachsten also $\chi_E = 0$. Dann wird in (16) $E'_p = E$, $E'_s = 0$, und wir erhalten:

$$\chi_E = 0$$

$$\begin{aligned}
 \frac{R'_s}{E} &= \frac{\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1}}{\left(1 + \frac{n_0}{n'_1}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2}\right)} \sin 2\delta'_1 \\
 \frac{R'_p}{E} &= - \left\{ \frac{1 - \frac{n_0}{n'_2}}{1 + \frac{n_0}{n'_2}} \sin^2 \delta'_1 + \frac{1 - \frac{n_0}{n'_1}}{1 + \frac{n_0}{n'_1}} \cos^2 \delta'_1 \right\} \\
 (17) \quad \operatorname{tg} \varrho' &= \frac{\left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1}\right) \sin 2\delta'_1}{\left(1 - \frac{n_0}{n'_2}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1}\right) \sin^2 \delta'_1 + \left(1 - \frac{n_0}{n'_1}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2}\right) \cos^2 \delta'_1} \\
 \frac{R'}{E} &= - \sqrt{\left\{ \frac{1 - \frac{n_0}{n'_2}}{1 + \frac{n_0}{n'_2}} \sin \delta'_1 \right\}^2 + \left\{ \frac{1 - \frac{n_0}{n'_1}}{1 + \frac{n_0}{n'_1}} \cos \delta'_1 \right\}^2}
 \end{aligned}$$

Die letzte Formel ergibt sich in dieser symmetrischen Gestalt aus $R' = -\sqrt{R_s'^2 + R_p'^2}$ erst nach einer großen Reihe von Umformungen, dagegen sehr leicht unmittelbar aus den Grenzbedingungen, wie ich schon früher gezeigt habe¹⁾.

Mit Hilfe von (12) und (14) gelingt es leicht, die erste Gleichung des Systems (17) durch Bildung der Norm explizit in reeller Form darzustellen. Diese Norm ist der Anteil \mathfrak{R}_s des reflektierten Lichts senkrecht zur Polarisationssebene des Polarisators, also auch gleich dem Reflexionsvermögen \mathfrak{R}_+ zwischen gekreuzten Nicols. Es beschreibt demnach $\mathfrak{R}_+ = \mathfrak{R}_s$ den sogenannten Anisotropieeffekt²⁾. Man erhält in aller Strenge:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{R}_+ = \mathfrak{R}_s &= \{\sin^2 2\delta_1 + \cos^2 2\delta_1 \sin^2 2\vartheta_h\} \times \\
 (18) \quad & \frac{n_1^2(1+x_1^2) + n_2^2(1+x_2^2) - 2n_1n_2(1+x_1x_2)}{n_0^2[n_1^2(1+x_1^2) + 2n_0n_1 + n_0^2][n_2^2(1+x_2^2) + 2n_0n_2 + n_0^2]}.
 \end{aligned}$$

Extremstellen der Intensität treten ein für

$$\sin 2\delta_1 \cos 2\delta_1 \cos^2 2\vartheta_h = 0,$$

1) M. Berek, Ann. Physik (4) 58, 468—472. 1919.

2) Die Bezeichnung »Anisotropieeffekt« für die Erscheinungen der Reflexion zwischen gekreuzten Nicols rührt vom Verf. her und hat besonders durch die Arbeiten von H. Schneiderhöhn in die neueste Literatur Eingang gefunden.

d. h. für $\delta_1 = 0$ und $\frac{\pi}{2}$ je ein Minimum, nämlich

$$(19) \quad \begin{aligned} \mathfrak{R}_{+\min} &= f(n_0, n, \kappa) \sin^2 2\mathfrak{J}_h, \\ \text{für } \delta_1 &= +\frac{\pi}{4} \text{ und } -\frac{\pi}{4} \text{ je ein Maximum, nämlich} \\ \mathfrak{R}_{+\max} &= f(n_0, n, \kappa). \end{aligned}$$

Wie im durchfallenden Licht, so sind also auch hier, wenigstens bei monochromatischer Beleuchtung, Normallage und Diagonallage in Strenge hinsichtlich der Intensität bevorzugte und symmetrische Objektazimute. Sofern die gebrochenen Wellen elliptisch polarisiert sind ($\mathfrak{J}_h > 0$), gibt es aber kein Azimut völliger Auslöschung. Solche Erscheinungen sind also die Folge niedriger Kristallsymmetrie. Da aber \mathfrak{J}_h mit der Orientierung des Anschliffes gegen das komplexe Indexellipsoid variiert, so charakterisieren die durch \mathfrak{J}_h verursachten Aufhellungen der Normallagen im allgemeinen weniger den Kristall selbst, als vielmehr die Orientierung des Anschliffes. In den Diagonallagen spielt nach (19) der Betrag der Elliptizität \mathfrak{J}_h für die Intensität gar keine Rolle, sondern lediglich die Höhe der n - und κ -Werte. Das Verhältnis

$$(20) \quad \frac{R_{+\min}}{R_{+\max}} = \sin^2 2\mathfrak{J}_h$$

mißt demnach direkt die Elliptizität der gebrochenen Wellen für die zur Anschlifffläche senkrechte Richtung. Sind die gebrochenen Wellen zirkular polarisiert ($\mathfrak{J}_h = \frac{\pi}{4}$), so ist die Intensität zwischen gekreuzten Nicols unabhängig vom Objektazimut.

Im weißen Licht treten Komplikationen durch die Dispersionen von δ_h , \mathfrak{J}_h und $f(n_0, n, \kappa)$ ein, wodurch der einfache und symmetrische Charakter der Erscheinungen im allgemeinen nicht mehr erhalten bleibt, außer in Fällen höherer Symmetrie. Dagegen haben die sehr häufig schon im einfarbigen Licht gegenüber obigen Gesetzen zu beobachtenden Abweichungen ihre Ursachen in Anomalien der Kristalle, denen nachzugehen ein Problem für sich ist.

Von den drei weiteren Gleichungen im System (17) ist zunächst am wichtigsten die reelle Darstellung der letzten. Sie führt für den Spezialfall, daß die Elliptizität \mathfrak{J}_h der gebrochenen Wellen Null oder so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann, zu einer Reihe weiterer, für das Problem wichtiger Definitionen. Da nach (12) der imaginäre Teil von δ'_h mit \mathfrak{J}_h verschwindet, wird für $\mathfrak{J}_h = 0$ einfach $\delta'_h = \delta_h$. Die Bildung der Norm zu der letzten Gleichung in (17) ergibt dann für das Reflexionsvermögen bei senkrechtem Lichteinfall:

$$(21) \quad \mathfrak{R} = \sqrt{\left\{ \frac{(n_2 - n_0)^2 + n_2^2 x_2^2}{(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 x_2^2} \sin^2 \delta_1 + \frac{(n_1 - n_0)^2 + n_1^2 x_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 x_1^2} \cos^2 \delta_1 \right\}^2 - 4 n_0^2 \sin^2 2 \delta_1} \cdot \frac{1}{\left\{ \frac{n_1 x_1 [n_2^2 (1 + x_2^2) - n_2^2] - n_2 x_2 [n_1^2 (1 + x_1^2) - n_1^2]}{[(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 x_1^2][(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 x_2^2]} \right\}^2}.$$

Für $\delta_1 = 0$ bzw. $\frac{\pi}{2}$ erhält man die beiden uniradialen Reflexionen des Anschliffes, nämlich

$$(22) \quad \mathfrak{R}_h = \frac{(n_h - n_0)^2 + n_h^2 x_h^2}{(n_h + n_0)^2 + n_h^2 x_h^2},$$

worin $h = 1$ oder 2 , je nachdem ob $\delta_1 = 0$ oder $\delta_1 = \frac{\pi}{2}$ ist. Wie aus

(21) ersichtlich, kennzeichnen diese beiden uniradialen Reflexionsvermögen \mathfrak{R}_2 und \mathfrak{R}_1 zugleich das Maximum und Minimum des Reflexionsvermögens des betreffenden Anschliffes, und es ist nach (22):

$$(23) \quad \frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} = \frac{(n_2 - n_0)^2 + n_2^2 x_2^2}{(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 x_2^2} \cdot \frac{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 x_1^2}{(n_1 - n_0)^2 + n_1^2 x_1^2} \quad 1).$$

Die Differenz der beiden uniradialen Reflexionsvermögen

$$(24) \quad \Delta \mathfrak{R}_h = |\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|$$

ist die Bireflexion des Anschliffes. Sie ist also etwas der Doppelbrechung und dem Dichroismus im durchfallenden Licht Analoges und wird mit einem Nicol beobachtet. Die vollständige intensitätsmäßige Definition des Reflexionsvermögens eines anisotropen absorbierenden Kristalls wird erst durch Angabe seiner drei uniradialen Hauptreflexionsvermögen

$$\mathfrak{R}_\gamma > \mathfrak{R}_\beta > \mathfrak{R}_\alpha$$

und seiner drei Hauptbireflexionen

$$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\beta, \quad \mathfrak{R}_\beta - \mathfrak{R}_\alpha, \quad \mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$$

geleistet.

Wenn man (24) für eine Reihe der verschiedensten Fälle auswertet, ergibt sich, daß der Betrag des zweiten Quadrates gegenüber dem des ersten immer außerordentlich klein ist; selbst in ungünstigen Fällen er-

4) Diese Formel und noch eine zweite, die aber meßtechnisch keine Bedeutung hat, sind die einzigen, die F. E. Wright in einer Arbeit über die Reflexion des Lichts an Erzen und Metallen, Pr. Am. Phil. Soc. 58, 404 ff. 1919, explizit dargestellt hat. Übrigens ist die Beziehung (23) von J. Orcel, der sie Bl. Soc. Min. 47, 342. 1924, zitiert, völlig mißverstanden worden und als das Reflexionsvermögen des Anschliffs angesehen worden.

reicht er kaum $10/_{00}$ des ersten Quadrates. Das zweite Quadrat kann also, ohne der interessierenden Genauigkeit irgendwie Abbruch zu tun, ganz vernachlässigt werden, so daß das Reflexionsvermögen bei senkrechtem Lichteinfall für eine Elliptizität $\mathcal{P}_h = 0$ oder sehr näherungsweise auch für kleine Elliptizitäten der gebrochenen Wellen wird:

$$(25) \quad \Re = \frac{(n_2 - n_0)^2 + n_2^2 x_2^2}{(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 x_2^2} \sin^2 \delta_1 + \frac{(n_1 - n_0)^2 + n_1^2 x_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 x_1^2} \cos^2 \delta_1.$$

Für das Objektaimut $\delta_1 = \pm \frac{\pi}{4}$ ist das Reflexionsvermögen somit gleich dem Mittel der beiden uniradiellen Reflexionsvermögen. Wir bezeichnen dieses Reflexionsvermögen

$$(26) \quad \Re_h = \frac{1}{2}(\Re_2 + \Re_1)$$

als das mittlere Reflexionsvermögen des betreffenden Anschliffes. Aus dem mittleren Reflexionsvermögen und der Bireflexion ergeben sich umgekehrt die uniradiellen Reflexionen

$$(27) \quad \begin{aligned} \Re_2 &= \Re_h + \frac{1}{2}(\Re_2 - \Re_1) \\ \Re_1 &= \Re_h - \frac{1}{2}(\Re_2 - \Re_1). \end{aligned}$$

Das mittlere Reflexionsvermögen eines Anschliffes muß immer zwischen $\frac{1}{2}(\Re_\gamma + \Re_\beta)$ und $\frac{1}{2}(\Re_\beta + \Re_\alpha)$ liegen. Wir bezeichnen entsprechend

$$(28) \quad \Re = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\Re_\gamma + \Re_\beta}{2} + \frac{\Re_\beta + \Re_\alpha}{2} \right\} = \frac{\Re_\gamma + 2\Re_\beta + \Re_\alpha}{4}$$

als das mittlere Reflexionsvermögen des Kristalls und

$$(29) \quad \mathcal{A}\Re = \frac{1}{3}\{(\Re_\gamma - \Re_\beta) + (\Re_\beta - \Re_\alpha) + (\Re_\gamma - \Re_\alpha)\} = \frac{1}{3}(\Re_\gamma - \Re_\alpha)$$

als die mittlere Bireflexion des Kristalls.

Die reelle Darstellung der dritten Gleichung in (17) gewinnt man durch Berechnung von χ_R und $\mathcal{A}\Re$ nach dem Schema der Gleichungen (7) und (8). Die in (8) eingehenden Koeffizienten werden für $\mathcal{P}_h = 0$:

$$(30) \quad \begin{aligned} a &= n_1 n_2 (1 - x_1 x_2) - n_0^2 (n_2 - n_1) \cos 2\delta_1 \\ b &= -n_1 n_2 (1 + x_1 x_2) + n_0^2 (n_2 x_2 - n_1 x_1) \cos 2\delta_1 \\ c &= n_0 (n_2 - n_1) \sin 2\delta_1 \\ d &= -n_0 (n_2 x_2 - n_1 x_1) \sin 2\delta_1. \end{aligned}$$

Die Norm zu der zweiten Gleichung in (17), welche den Anteil des Reflexionsvermögens parallel zur Polarisationssebene des Polarisators und

damit zugleich das Reflexionsvermögen zwischen parallelen Nicols darstellt, gewinnt man am einfachsten aus

$$\mathfrak{R}_{\parallel} = \mathfrak{R}_p = \mathfrak{R} - \mathfrak{R}_s.$$

Zur Kontrolle der Rechnungen dient

$$\mathfrak{R}_s : \mathfrak{R}_p = \operatorname{tg}^2 \chi_R.$$

Wenn die Elliptizität \mathcal{J}_h der gebrochenen Wellen von Null verschieden ist, werden die reellen Darstellungen der drei letzten Gleichungen des Systems (17) sehr verwickelt. Es ist dann zweckmäßig, diese Gleichungen zunächst numerisch komplex auszuwerten. Der geeignetste Weg hierzu ist folgender: Man formt in der zweiten und dritten Gleichung die trigonometrischen Funktionen von δ'_1 in solche von $2\delta'_1$ um und erhält:

$$(34) \quad \begin{aligned} \frac{R'_p}{E} &= - \frac{1 - \frac{n_0^2}{n_2' n_1'} + \left(\frac{n_0}{n_2'} - \frac{n_0}{n_1'} \right) \cos 2\delta'_1}{\left(1 + \frac{n_0}{n_1'} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n_2'} \right)} \\ \operatorname{tg} \varrho' &= - \frac{\left(\frac{n_0}{n_2'} - \frac{n_0}{n_1'} \right) \sin 2\delta'_1}{1 - \frac{n_0^2}{n_2' n_1'} + \left(\frac{n_0}{n_2'} - \frac{n_0}{n_1'} \right) \cos 2\delta'_1}. \end{aligned}$$

Aus dem Ansatz (12) ergibt sich dann

$$(32) \quad \cos 2\delta'_h = \pm \sqrt{\cos^2 2\delta_h + (1 + \sin^2 2\delta_h) \sin^2 2\mathcal{J}_h} \pm i \sin 2\delta_h \sin 4\mathcal{J}_h.$$

Für die hauptsächlich interessierenden Spezialwerte erhält man aus (12) und (32):

$$(33) \quad \begin{aligned} \delta_h = 0 \text{ bzw. } \frac{\pi}{2}: \quad \sin 2\delta'_h &= \mp i \sin 2\mathcal{J}_h \\ \cos 2\delta'_h &= \pm \sqrt{1 + \sin^2 2\mathcal{J}_h} \\ \delta_h = +\frac{\pi}{4} \text{ bzw. } -\frac{\pi}{4}: \quad \sin 2\delta'_h &= \pm \cos 2\mathcal{J}_h \mp i \sin 2\mathcal{J}_h \\ \cos 2\delta'_h &= \pm \sqrt{2 \sin 2\mathcal{J}_h} \left\{ \cos \left(\frac{\pi}{4} - \mathcal{J}_h \right) \pm i \sin \left(\frac{\pi}{4} - \mathcal{J}_h \right) \right\}. \end{aligned}$$

Hierin bestimmt sich das Vorzeichen des reellen Teils durch den Grenzübergang $\mathcal{J}_h \rightarrow 0$, das des imaginären Teils durch den Richtungssinn der gebrochenen elliptischen Schwingungen. Mit Hilfe dieser Formeln wird die numerische Auswertung sämtlicher Parameter relativ einfach.

3. Näherungslösungen für schiefen Lichteinfall.

Für schiefen Lichteinfall läßt sich eine explizite Näherungslösung der Grenzbedingungen finden, welche für die Zwecke der Erzmikroskopie praktisch vollständig ausreicht. Schreiben wir das komplexe Brechungsgesetz (13) in der Form

$$(34) \quad \cos r'_h = \sqrt{1 - \left(\frac{n_0}{n_h}\right)^2 \sin^2 e},$$

so ist nach (14):

$$\left(\frac{n_0}{n_h}\right)^2 \sin^2 e = \frac{n_0^2(1 - \kappa_h^2)}{n_h^2(1 + \kappa_h^2)} \sin^2 e + i \frac{2n_0^2 \kappa_h}{n_h^2(1 + \kappa_h^2)} \sin^2 e.$$

Diese Größe kann gegen Eins vernachlässigt werden, wenn gleichzeitig

$$(35) \quad A^2 = n_0^2 \sin^2 e \ll \left| \frac{n_h^2(1 + \kappa_h^2)^2}{1 - \kappa_h^2} \right| \ll \frac{n_h^2(1 + \kappa_h^2)^2}{2\kappa_h}$$

ist. \ll bedeutet »klein gegen«. $n_0 \sin e = A$ ist die numerische Apertur des Lichteinfall. Die Bedingungen (35) treffen nun für die in der Erzmikroskopie interessierenden Medien tatsächlich weitgehend gleichzeitig zu. Tabelle 1 zeigt dies für eine Auswahl von Kristallen mit ganz verschieden abgestufter Verteilung der n - und κ -Werte für das Licht der D -Linie. Die in der Tabelle genannten anisotropen absorbierenden Medien sind übrigens die einzigen vier, von denen die komplexe Doppelbrechung in der Literatur vorliegt¹⁾. Man erkennt, daß die hauptsächlich in Frage kommenden numerischen Aperturen der Objektive nicht nur für absorbierende Medien, sondern sogar weit in das Gebiet der vollkommen durchsichtigen Medien hineinreichend, den Bedingungen (35) ausreichend genügen. Wir können also von der beabsichtigten Annäherung mit großer Allgemeinheit ohne Bedenken Gebrauch machen und statt (34) schreiben $\cos r'_h = 1$. Das zieht nun eine Reihe von weiteren Vereinfachungen nach sich: Zunächst folgt daraus für nicht zu große Aperturen $n_0 \sin e$, daß die Richtungen der beiden gebrochenen Wellen sowohl wenig voneinander verschieden sind, wie auch gegen die Richtung der Anschliffnormale nicht sehr abweichen. Die Polarisationsellipsen der beiden Wellen liegen daher für nicht zu große Objektiv-

¹⁾ Eisenglanz: C. Försterling, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 25, 359. 1907. — Antimon-
glanz: P. Drude, Wied. Ann. 34, 489. 1888. — E. C. Müller, N. Jb. Min. 17, 244.
1903. Die Werte des letzteren Autors habe ich benutzt. — Hex. Zink und hex.
Magnesium: M. E. Graber, Physic. Rev. (2) 26, 380. 1925.

aperturen nahezu in einer Ebene, sind also in großer Annäherung einander ähnlich und haben ebenfalls in großer Annäherung zueinander gekreuzt liegende Polarisationshauptachsen. Es ist also in derselben Annäherung, wie $\cos r'_h = 1$ gesetzt werden kann, $\vartheta_2 = \vartheta_1$ und $\delta'_2 = \frac{\pi}{2} + \delta'_1$.

Ferner kann man nun an Stelle von (3) einfach schreiben $m'_h = \sin \delta'_h$; denn der vernachlässigte weitere Term ist nur ein Korrektionsglied von keiner ausschlaggebenden Bedeutung, wie man aus der Verbindung erkennt, in welcher dieses Glied in die dritte und vierte Gleichung des Systems (2) eingeht. Die Vereinfachungen, welche man für nicht zu große Aperturen des Lichteinfalls ohne Bedenken in das Problem einführen kann, sind also zusammengestellt:

$$(36) \quad \cos r'_h = 1; \quad \vartheta_2 = \vartheta_1; \quad \delta'_2 = \frac{\pi}{2} + \delta'_1; \quad m'_h = \sin \delta'_h.$$

Damit geht unter Benutzung des komplexen Brechungsgesetzes (13) das System (2) der uniradialen Amplituden über in:

$$(37) \quad \begin{aligned} 2E'_{p_1} &= + \left(\frac{1}{\cos e} + \frac{n_0}{n'_1} \right) \cos \delta'_1 & 2E'_{p_2} &= - \left(\frac{1}{\cos e} + \frac{n_0}{n'_2} \right) \sin \delta'_1 \\ 2R'_{p_1} &= - \left(\frac{1}{\cos e} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \cos \delta'_1 & 2R'_{p_2} &= + \left(\frac{1}{\cos e} - \frac{n_0}{n'_2} \right) \sin \delta'_1 \\ 2E'_{s_1} &= + \left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \frac{1}{\cos e} \right) \sin \delta'_1 & 2E'_{s_2} &= + \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \frac{1}{\cos e} \right) \cos \delta'_1 \\ 2R'_{s_1} &= + \left(1 - \frac{n_0}{n'_1} \frac{1}{\cos e} \right) \sin \delta'_1 & 2R'_{s_2} &= + \left(1 - \frac{n_0}{n'_2} \frac{1}{\cos e} \right) \cos \delta'_1 \end{aligned}$$

und man erhält damit nach (4):

$$(38) \quad \begin{aligned} & E'_p \left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \cos e \sin 2\delta'_1 \\ R'_s &= \frac{+ E'_s \left\{ \left(\cos e - \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \cos e \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(\cos e - \frac{n_0}{n'_2} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \cos e \right) \cos^2 \delta'_1 \right\}}{\left(\cos e + \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \cos e \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(\cos e + \frac{n_0}{n'_2} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \cos e \right) \cos^2 \delta'_1} \\ & E'_p \left\{ \left(\cos e + \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 - \frac{n_0}{n'_2} \cos e \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(\cos e + \frac{n_0}{n'_2} \right) \left(1 - \frac{n_0}{n'_1} \cos e \right) \cos^2 \delta'_1 \right\} \\ R'_p &= - \frac{+ E'_s \left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) \cos e \sin 2\delta'_1}{\left(\cos e + \frac{n_0}{n'_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_2} \cos e \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(\cos e + \frac{n_0}{n'_2} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1} \cos e \right) \cos^2 \delta'_1}. \end{aligned}$$

Tabelle 1.

 Zu den Bedingungen (35) für den Geltungsbereich der
 Näherungslösungen für schiefen Lichteinfall.

			n_D	x_D	$\frac{n^2(1+x^2)^2}{1-x^2}$	$\frac{n^2(1+x^2)^2}{2x}$
vollkommen durchsichtig	isotrop	Kronglas	1,546		2,3	∞
	an- isotrop	Kalkspat	1,486		2,2	∞
			1,659		2,8	∞
		Cerussit	1,804		3,3	∞
			2,076		4,3	∞
			2,078		4,3	∞
absorbierend	isotrop	hellgelbe	2,42	0,0494	5,9	450
		braune	2,375	0,0202	5,7	440
		schwarze	2,44	0,0526	6,0	57
		Zink- blende				
		Kupfer	0,64	4,09	3,2	46
		Gold	0,37	7,74	8,6	32
		Silber	0,18	20,3	43	134
		Bleiglanz	4,30	0,40	30	34
		Platin	2,06	2,4	36	30
		Eisen	2,36	4,36	53	47
	an- isotrop	Eisenglanz	2,88	0,144	8,6	38
			3,14	0,135	10	37
			4,37	0,187	24	53
			5,12	0,124	27	109
			?	?	?	?
		hex. Zink	2,02	2,86	45	57
			2,58	2,29	64	57
		hex. Magnesium	0,34	6,27	4,9	45
			0,39	5,06	4,4	44

Die reelle Darstellung geben wir für den Fall, daß die Elliptizität \mathcal{J}_h der gebrochenen Wellen Null oder sehr klein ist; dann ist $\delta'_1 = \delta_1$ das reelle Objektazimut gegen die Einfallsebene. Die meßtechnisch in Frage kommenden Objektazimute sind wieder $\delta_1 = 0, \frac{\pi}{2}, \pm \frac{\pi}{4}$, die Polarisatorazimute $\chi_E = 0, \frac{\pi}{2}, \pm \frac{\pi}{4}$. Für die hiernach möglichen Kombinationen von δ_1 und χ_E haben wir das System (38) zu lösen. Für die Objektazimute $\delta_1 = 0$ und $\frac{\pi}{2}$ erhält man bei der Ausrechnung Ausdrücke von folgender Form

$$(39) \quad r_a = \frac{n_h^2(1+x_h^2) + n_0^2 \cos^2 e - 2n_0 n_h \cos e}{n_h^2(1+x_h^2) + n_0^2 \cos^2 e + 2n_0 n_h \cos e}$$

$$(40) \quad r_b = \frac{n_0^2 + n_h^2(1 + \chi_h^2) \cos^2 e - 2n_0 n_h \cos e}{n_0^2 + n_h^2(1 + \chi_h^2) \cos^2 e + 2n_0 n_h \cos e},$$

in welchen, je nach der Kombination von δ_1 und χ_E für h der Index 1 oder 2 einzusetzen ist, nämlich:

$$a) \delta_1 = 0.$$

$$1. \underline{\chi_E = 0}: \quad E'_p = E; \quad E'_s = 0 \\ \quad \quad \quad \operatorname{tg} \varrho' = 0; \quad \Re_s = 0; \quad \Re = \Re_p = r_a (h = 1)$$

$$2. \underline{\chi_E = \frac{\pi}{2}}: \quad E'_p = 0; \quad E'_s = E \\ \quad \quad \quad \operatorname{tg} \varrho' = \infty; \quad \Re_p = 0; \quad \Re = \Re_s = r_b (h = 2)$$

$$3. \underline{\chi_E = +\frac{\pi}{4}}: \quad E'_p = \frac{E}{\sqrt{2}}; \quad E'_s = \frac{E e^{i\chi_E}}{\sqrt{2}}.$$

E'_s ist hier komplex wegen der bei der Reflexion im Prisma des Opakilluminators auftretenden Phasendifferenz. Das auf den Anschliff einfallende Licht ist also elliptisch polarisiert. Die Phasendifferenz \mathcal{A}_E geht nun zwar in $\operatorname{tg} \varrho' = R'_s : R'_p$ ein, und deswegen kommt das Azimut $\chi_E = +\frac{\pi}{4}$ für die Bestimmung von ϱ' nicht in Frage; aber die Ausdrücke für das Reflexionsvermögen werden auch hier unabhängig von \mathcal{A}_E . Man erhält:

$$\Re_s = \frac{1}{2} r_b (h = 2); \quad \Re_p = \frac{1}{2} r_a (h = 1); \quad \Re = \Re_s + \Re_p.$$

$$4. \underline{\chi_E = -\frac{\pi}{4}}: \quad E'_p = \frac{E}{\sqrt{2}}; \quad E'_s = -\frac{E e^{i\mathcal{A}_E}}{\sqrt{2}}.$$

Man erhält für \Re_s , \Re_p und \Re die gleichen Ausdrücke wie unter 3.

$$b) \delta_1 = \frac{\pi}{2}.$$

$$1. \underline{\chi_E = 0}: \quad \operatorname{tg} \varrho' = 0; \quad \Re_s = 0; \quad \Re = \Re_p = r_a (h = 2)$$

$$2. \underline{\chi_E = \frac{\pi}{2}}: \quad \operatorname{tg} \varrho' = \infty; \quad \Re_p = 0; \quad \Re = \Re_s = r_b (h = 1)$$

$$3. \underline{\chi_E = +\frac{\pi}{4}} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Re_s = \frac{1}{2} r_b (h = 1); \quad \Re_p = \frac{1}{2} r_a (h = 2); \quad \Re = \Re_s + \Re_p.$$

$$4. \underline{\chi_E = -\frac{\pi}{4}}$$

In den beiden letzten Fällen ist E'_s wieder komplex, so daß ϱ' meßtechnisch nicht interessiert.

Alle diese Beziehungen werden für $n_1 = n_2$, $\kappa_1 = \kappa_2$ identisch mit den für isotrope Medien schon von W. Voigt¹⁾ abgeleiteten Näherungsformeln.

$$c) \delta_1 = \pm \frac{\pi}{4}.$$

Hier treten schon komplizierte Ausdrücke auf. Es ist aber doch gelungen, wenn auch erst nach langwierigen Umformungen, diese Ausdrücke auf eine übersichtliche und leicht auswertbare Form zu bringen. Wir führen folgende abkürzende Bezeichnungen ein:

$$(41) \quad \begin{aligned} a_1 &= \frac{n_0}{n_1(1 + \kappa_1^2)} & b_1 &= a_1 \kappa_1 \\ a_2 &= \frac{n_0}{n_2(1 + \kappa_2^2)} & b_2 &= a_2 \kappa_2 \\ a_{12} &= a_1 a_2 (1 - \kappa_1 \kappa_2) & b_{12} &= a_1 a_2 (\kappa_1 + \kappa_2). \end{aligned}$$

4. $\chi_E = 0$:

Die Meßparameter \mathcal{A}_R und χ_R in $\operatorname{tg} \varrho' = \operatorname{tg} \chi_R e^{i\mathcal{A}_R}$ werden nach (8) berechnet, wobei sich für die Koeffizienten ergibt

$$(42) \quad \begin{aligned} a &= a_{12} - 1 - (a_2 + a_1) \frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e} \\ b &= b_{12} - (b_2 + b_1) \frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e} \end{aligned}$$

für $\delta_1 = + \frac{\pi}{4} \left\{ \begin{array}{l} c = a_2 - a_1 \\ d = b_2 - b_1 \end{array} \right.$ für $\delta_1 = - \frac{\pi}{4} \left\{ \begin{array}{l} c = -(a_2 - a_1) \\ d = -(b_2 - b_1) \end{array} \right.$

Das Reflexionsvermögen wird

$$(43) \quad \Re_s = \frac{A^2 + B^2}{E^2 + F^2 + (C^2 + D^2) \left(\frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e} \right)^2 + 2(EC + FD) \frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e}},$$

worin in beiden Fällen $\delta = \pm \frac{\pi}{4}$ bedeuten:

$$(44) \quad \begin{aligned} A &= a_2 - a_1 & C &= a_2 + a_1 & E &= 1 + a_{12} \\ B &= b_2 - b_1 & D &= b_2 + b_1 & F &= b_{12} \end{aligned}$$

$$\Re_p = \frac{A^2 + B^2 + (C^2 + D^2) \left(\frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e} \right)^2 + 2(AC + BD) \frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e}}{E^2 + F^2 + (C^2 + D^2) \left(\frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e} \right)^2 + 2(EC + FD) \frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e}},$$

worin

$$A = 1 - a_{12}; \quad B = -b_{12},$$

dagegen die übrigen Koeffizienten wie bei (43) gebildet sind.

1) W. Voigt, Kompendium d. theor. Physik 2, 746. Leipzig 1896.

$$2. \chi_E = \frac{\pi}{2}:$$

Zur Errechnung der Parameter \mathcal{A}_R und χ_R gemäß (8) ergeben sich für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} \text{für } \delta_1 = + \frac{\pi}{4} \left\{ \begin{array}{l} a = -(a_2 - a_1) \\ b = -(b_2 - b_1) \end{array} \right. & \quad \text{für } \delta_1 = - \frac{\pi}{4} \left\{ \begin{array}{l} a = a_2 - a_1 \\ b = b_2 - b_1 \end{array} \right. \\ (45) \quad c = 1 - a_{12} - (a_2 + a_1) \frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e} \\ d = -b_{12} - (b_2 + b_1) \frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e}. \end{aligned}$$

Das Reflexionsvermögen wird

$$(46) \quad \mathfrak{R}_s = \frac{A^2 + B^2 + (C^2 + D^2) \left(\frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e} \right)^2 - 2(AC + BD) \frac{1 - \cos^2 e}{2 \cos e}}{E^2 + F^2 + (C^2 + D^2) \left(\frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e} \right)^2 + 2(EC + FD) \frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e}},$$

worin

$$A = 1 - a_{12}; \quad B = -b_{12}$$

und die übrigen Koeffizienten wie bei (43) gebildet sind.

$$(47) \quad \mathfrak{R}_p = \frac{A^2 + B^2}{E^2 + F^2 + (C^2 + D^2) \left(\frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e} \right)^2 + 2(EC + FD) \frac{1 + \cos^2 e}{2 \cos e}},$$

worin alle Koeffizienten wie bei (43) gebildet sind.

$$3. \chi_E = + \frac{\pi}{4}, \quad 4. \chi_E = - \frac{\pi}{4}.$$

In diesen Fällen werden sowohl e' wie auch \mathfrak{R}_s , \mathfrak{R}_p und \mathfrak{R} von der Phasendifferenz \mathcal{A}_E abhängig. Meßtechnisch sind daher diese Fälle und die ihnen entsprechenden Formeln ohne Interesse.

Aus (39) und (40) folgen unmittelbar die zu (23) entsprechenden Formeln für das Verhältnis der uniradialen Reflexionsbeträge bei schiefeinfallendem Lichteinfall:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= 0: \\ \mathfrak{R}_2 &= \frac{n_0^2 + n_2^2(1 + x_2^2) \cos^2 e - 2n_0 n_2 \cos e}{n_0^2 + n_2^2(1 + x_2^2) \cos^2 e + 2n_0 n_2 \cos e} \cdot \frac{n_1^2(1 + x_1^2) + n_0^2 \cos^2 e + 2n_0 n_1 \cos e}{n_1^2(1 + x_1^2) + n_0^2 \cos^2 e - 2n_0 n_1 \cos e} \\ (48) \quad \delta_1 &= \frac{\pi}{2}: \\ \mathfrak{R}_2 &= \frac{n_2^2(1 + x_2^2) + n_0^2 \cos^2 e - 2n_0 n_2 \cos e}{n_2^2(1 + x_2^2) + n_0^2 \cos^2 e + 2n_0 n_2 \cos e} \cdot \frac{n_0^2 + n_1^2(1 + x_1^2) \cos^2 e + 2n_0 n_1 \cos e}{n_0^2 + n_1^2(1 + x_1^2) \cos^2 e - 2n_0 n_1 \cos e} \end{aligned}$$

Wenn die Elliptizität der gebrochenen Wellen nicht vernachlässigt werden darf, werden bei schieferm Lichteinfall die expliziten Weiterentwicklungen der Formeln (38) sehr kompliziert. Wir wollen daher auf eine Wiedergabe dieser Formeln hier verzichten und später dafür gleich numerische Auswertungen für meßtechnisch interessierende Fälle bringen.

Die in Frage kommenden Erscheinungen und Formeln für isotrope Medien sind durch entsprechende Spezialisierung der für anisotrope Medien abgeleiteten Formeln ohne weiteres ersichtlich und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

C. Die Methoden.

Zur vollständigen Definition des optischen Verhaltens eines anisotropen absorbierenden Kristalls im monochromatischen Licht bedarf es der Kenntnis der sechs komplexen Polarisationskonstanten, also im allgemeinen Falle der Bestimmung von zwölf voneinander unabhängigen Parametern. Selbstverständlich kann dies nicht Angelegenheit der praktischen Erzmikroskopie sein; vielmehr ergibt sich gerade die Aufgabe, die Anzahl der zur Diagnostik notwendigen Parameter auf ein Mindestmaß zu beschränken und nur wenige, im Idealfalle einen Parameter von genügendem Differenzierungsvermögen zu bevorzugen. Durch die Auswahl dieses Parameters unterscheiden sich die Methoden. Prinzipiell sind als Meßparameter alle Größen möglich, welche in die Formeln des Abschnittes B eingehen. Man kann danach unterscheiden: Methoden, welche sich auf die Analyse des Polarisationszustandes des reflektierten Lichts beziehen, und Methoden, welche sich auf die Analyse der Intensität des reflektierten Lichts beziehen.

Die Meßparameter für die Analyse des Polarisationszustandes. — Ist das einfallende Licht unpolarisiert, so ergibt sich als möglicher Meßparameter der Polarisationsgrad des reflektierten Lichts. Dieser stellt sich analytisch folgendermaßen dar: Sind \mathfrak{R}_2 und \mathfrak{R}_1 die beiden uniaxialen Reflexionsvermögen, so ist der polarisierte Anteil der Reflexion proportional zu $|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|$ und die Gesamtreflexion proportional zu $\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_1$, also der Polarisationsgrad gleich

$$(49) \quad p_R = \frac{|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|}{|\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_1|} = \frac{\left| \frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} - 1 \right|}{\left| \frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1} + 1 \right|}$$

Man kann also den Polarisationsgrad entweder indirekt durch Messung von $\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$ oder direkt durch Messung von p_R bestimmen.

Ist das einfallende Licht polarisiert, so sind mögliche Meßparameter $\mathfrak{I}_R, \chi_R, \psi_R, \vartheta_R, \mathfrak{R}_s : \mathfrak{R}_p$ und $\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$. Über die Bedeutung dieser Größen siehe die Zusammenstellung am Eingang der Arbeit.

Die Meßparameter für die Analyse der Intensität. — Ist das einfallende Licht unpolarisiert, so ist als Meßparameter möglich \mathfrak{R}_h^{1-2} (bzw. \mathfrak{R} bei isotropen Medien).

Ist das einfallende Licht polarisiert, so sind für Messungen ohne Analysator als Parameter möglich $\mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_1, \angle \mathfrak{R}_h^{1-2}, \mathfrak{R}_h^{1-2}$ (bzw. \mathfrak{R} bei isotropen Medien) und für Messungen zwischen gekreuzten Nicols $\mathfrak{R}_{+\min}, \mathfrak{R}_{+\max}, \mathfrak{R}_{+\min} : \mathfrak{R}_{+\max}$ und φ .

Die Gesamtheit dieser möglichen Meßparameter ist in Tabelle 2 übersichtlich zusammengestellt. Die vier letzten Spalten der Tabelle betreffen das Methodische zur Messung der Parameter. In der Spalte »Meßapparatur« habe ich mich auf prinzipielle Angaben beschränkt; denn man kann natürlich die Hilfsmittel zur Messung in weiten Grenzen variieren und verfeinern; aber das bedeutet — ebenso natürlich — nicht eine neue Methode.

Die Größen n und α sind als Meßparameter in die Tabelle nicht aufgenommen, weil sie mit dem Mikroskop im Auflicht nur indirekt durch Messungen des Reflexionsvermögens¹⁾, und bis jetzt nur sehr ungenau, erschlossen werden können.

Belege und Erläuterungen zu Tabelle 2.

4. Joh. Königsberger, Ctrbl. Min. **1908**, 565—573, 597—605; **1909**, 245—247. Ein Amplitudenkompensator ist eine Meßvorrichtung, welche die Komponenten des Lichts in zwei aufeinander senkrechten Richtungen verschieden stark schwächt, z. B. eine neigbare Glasplatte.

2. F. E. Wright, Pr. Am. Phil. Soc. **58**, 436—438. 1919. Min. Met. (Nr. 458, Sect. 9) 5—7; 1920. Ein Dichroskopanalysator ist ein Kalkspatrhomboider, kombiniert mit einem Analysator.

3. Joh. Königsberger, Ctrbl. Min. **1908**. Nur ein kurzer Hinweis in den drei Schlußzeilen S. 730. Phasendifferenzkompensatoren sind z. B. die Kompensatoren nach Babinet und Berek. Auch der unter 6 genannte elliptische Analysator kann benutzt werden. Für das Mikroskop geeignete Ausführungsformen dieser Kompensatoren stellt nach Angaben des Verfassers die Firma E. Leitz, Wetzlar, her.

4. —

5. F. E. Wright, Pr. Am. Phil. Soc. **58**, 440—444. 1919. Min. Met. (Nr. 458, Sect. 9) 8. 1920.

6. Ein elliptischer Analysator besteht im einfachsten Falle aus einem drehbaren λ -Blättchen und einem drehbaren Analysator.

7. —

8. L. C. Glaser, Z. techn. Phys. **5**, 259—260. 1924.

9. H. Schneiderhöhn, Ctrbl. Min. (A) **1928**, 394—396. H. Frick, N. Jb. Min. (A) Beil.-Bd. **61**, 34—86. 1930. Der Absicht von H. Schneiderhöhn und H. Frick, unpolarisiertes Licht zu benutzen, entsprach die von ihnen benutzte Apparatur nicht, da sie das einfallende Licht teilweise polarisierte.

40. J. Orzel, C. r. **185**, 1444—1443. 1927. Prinzipiell das gleiche Verfahren, aber nicht im Mikroskop, sondern megaskopisch unter Wahrung senkrechten Licht-einfalls benutzte Joh. Königsberger, Ann. Phys. (4) **48**, 1205—1222. 1914.

41. 42. 43. In dieser Arbeit entwickelt.

44. Joh. Königsberger, Ctrbl. Min. **1901**, 495—497; **1909**, 247—249. Siehe auch H. Hanemann und K. Endell, Stahl und Eisen 1919.

4) Vgl. Joh. Königsberger, Ann. Phys. (4) **48**, 1209. 1914.

Tabelle 2.
Die Meßparameter und die Methoden ihrer Messung.

Nr.	Beziehung zwischen refl. u. einf. Licht	Einfallendes Licht	Meßparameter	Autor	Polarisationsazimut χ_E	Objektazimut δ_h	Apparat
1	Polarisationszustand	unpolarisiert	$\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$	Joh. Königsberger	—	0 bzw. $\frac{\pi}{2}$	Amplitudenkompensator im Azimut 0
2			p_R	F. E. Wright	—		Dichroskopanalysator
3		polarisiert	$\angle E$	Joh. Königsberger			Phasendifferenzkompensator + Analysator
4			χ_R	—			Analysator (mit Halbschattenokular)
5			ψ_R	F. E. Wright		$\pm \frac{\pi}{4}$	Elliptischer Analysator
6			ϑ_R	—	0 oder $\frac{\pi}{2}$		Amplitudenkompensator im Azimut 0
7			$\mathfrak{R}_e : \mathfrak{R}_p$	—			Amplitudenkompensator im Azimut $\frac{\pi}{4}$
8			$\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$	L. C. Glaser			
9	Intensität	unpol.	\mathfrak{R}_h (bzw. \mathfrak{R})	H. Schneiderhöhn	—	beliebig	Photometer, Photozelle
10				J. Orzel	0 oder $\frac{\pi}{2}$	0 und $\frac{\pi}{2}$	
11			$\mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_1, \angle \mathfrak{R}_h$		0 und $\frac{\pi}{2}$		
12		polarisiert	\mathfrak{R}_h (bzw. \mathfrak{R})	M. Berek	$\frac{\pi}{4}$	0 oder $\frac{\pi}{2}$	Photometer + Analysator
13			$\mathfrak{R} + \min, \mathfrak{R} + \max$ $\mathfrak{R} + \min : \mathfrak{R} + \max$		0 und $\frac{\pi}{2}$	$0, \frac{\pi}{2}$ und $\frac{\pi}{4}$	Analysator (mit Savartschem Okular, Halbschattenokular oder Okular empfindlicher Farbe).
14			φ	Joh. Königsberger	0 oder $\frac{\pi}{2}$	0 oder $\frac{\pi}{2}$	

D. Das Differenzierungsvermögen der Methoden.

(Verhalten bei senkrechtem Lichteinfall.)

Ein universelles Differenzierungsvermögen im Bereiche isotroper und anisotroper Medien besitzen grundsätzlich nur die Methoden 9 und 12. Die Parameter aller anderen Methoden werden für isotrope Medien Null oder verlieren ihre Bedeutung, so daß diese Methoden zwar isotrope von anisotropen Medien zu scheiden vermögen, differenzierend aber nur innerhalb anisotroper Medien sein können. Um im einzelnen das Differenzierungsvermögen der Parameter zu prüfen, wurden die Meßparameter einmal für konstante n und κ als Funktion der Elliptizität \mathcal{J}_h , dann bei konstanter Elliptizität \mathcal{J}_h für variable n und κ berechnet. Die erstgenannte Berechnung hat natürlich einen Sinn nur für $\mathcal{J}_h < \frac{\pi}{4}$; denn aus (32)

ist ersichtlich, daß für $\mathcal{J}_h = \frac{\pi}{4}$ die komplexen Objektazimute wegen

$\sin 2 \delta'_h = i$, $\cos 2 \delta'_h = \sqrt{2}$ vom reellen Objektazimut unabhängig werden, so daß das gleiche von allen Meßparametern gilt. Insonderheit verlieren dann die uniradialen Reflexionen ganz ihre Bedeutung, und die Bireflexion wird Null. Wir können aber tabellarisch diesen Verhältnissen nicht Rechnung tragen, da wir sonst n , κ und \mathcal{J}_h gleichzeitig verändern müßten. Hierzu müßte wenigstens von einem anisotropen absorbierenden Kristall niedriger Symmetrie das komplexe Indexellipsoid bekannt sein.

Das Ergebnis der Berechnungen für die Variation von \mathcal{J}_h ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Zu p_R ist noch der Ausschlag α_p in Grad am Dichroskopanalysator hinzugefügt, zu \mathcal{A}_R der Gangunterschied Γ_D für das Licht der D -Linie in $m\mu$. Unter Nr. 14 ist statt φ hier die relative Genauigkeit in der Bestimmung von φ angegeben; diese ist proportional zu $1 - \frac{\Re_{+ \min}}{\Re_{+ \max}}$. Man erkennt, daß die verschiedenen Meßparameter sich

gegenüber der Elliptizität der gebrochenen Wellen sehr extrem verhalten: Während die meisten auf \mathcal{J}_h wenig oder gar nicht ansprechen, besitzen \mathcal{A}_R , $\Re_{+ \min}$, $\Re_{+ \min} : \Re_{+ \max}$ und die Definition der Auslöschung φ eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit gegenüber \mathcal{J}_h . Diese letzteren Parameter eignen sich also besonders dazu, die Elliptizität der gebrochenen Wellen zu bestimmen; aber hierauf kann man keine Diagnostik der Medien gründen; denn \mathcal{J}_h ist nur für Kristalle von niederer Symmetrie von Null verschieden, und ferner hängt dann \mathcal{J}_h sehr von der Richtung des Anschliffs gegen das komplexe Indexellipsoid ab. Für eine Differenzierung der Medien kommen also die eben genannten Parameter im allgemeinen weniger in Frage als vielmehr die anderen. Um die diffe-

renzierende Kraft derselben zu ermitteln, müssen wir ihr Ansprechen auf verschiedene optische Konstanten n und κ untersuchen. Da diese andern Parameter auf \mathcal{G}_h sehr wenig oder gar nicht ansprechen, können wir $\mathcal{G}_h = 0$ setzen, wodurch nicht nur die Berechnungen sehr erleichtert werden, sondern nun auch die Möglichkeit besteht, Kristalle mit gemessenen Daten als Beispiele benutzen zu können. Für eine nach n und κ abgestufte Auswahl der in Tabelle 4 gegebenen Kristalle ist das Ergebnis der Berechnung zu Anschliffen, in deren Normale die angegebenen n - und κ -Werte gelten, in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Meßparameter bei senkrechtem Lichteinfall von der Elliptizität \mathcal{G}_h der gebrochenen Wellen.

Einfallsmedium: Luft. Annahme: $n_1 = 2$, $\kappa_1 = 3$; $n_2 = 3$, $\kappa_2 = 2$.

Methode	Parameter	$\mathcal{G}_h : 0$ $\frac{b}{a} : 0$	$\frac{\pi}{16}$ 0,499	$\frac{\pi}{8}$ 0,444	$\frac{3\pi}{16}$ 0,668
1	$\mathcal{R}_2 : \mathcal{R}_1$	0,94	0,93	0,92	0,92
2	ρ_R	0,034	0,034	0,039	0,043
	α_p	0,9°	1,0°	1,1°	1,2°
3	\angle_R	137°	144 1/2°	92°	69 1/2°
	Γ_D	$m\mu$ 224	487	450	444
4	χ_R	+ 1,4°	+ 1,4°	+ 1,4°	+ 1,4°
5	ψ_R	- 1,0°	- 0,6°	- 0,4°	+ 0,4°
6	\mathcal{G}_R	1,0°	1,3°	1,4°	1,3°
7	$\mathcal{R}_s : \mathcal{R}_p$	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
8	$\mathcal{R}_2 : \mathcal{R}_1$	0,94	0,93	0,92	0,92
9	$10^2 \mathcal{R}_h^{1-2}$	79,6	79,6	79,6	79,6
10, 11	$10^2 \mathcal{R}_2$	76,9	76,7	76,4	76,0
	$10^2 \mathcal{R}_1$	82,2	82,4	82,9	83,3
	$10^2 \angle \mathcal{R}_h$	5,3	5,7	6,5	7,3
12	$10^2 \mathcal{R}_h^{1-2}$	79,6	79,6	79,6	79,6
13	$10^2 \mathcal{R}_+ \min$	0	0,0063	0,0214	0,0365
	$10^2 \mathcal{R}_+ \max$	0,0428	0,0428	0,0428	0,0428
	$\mathcal{R}_+ \min : \mathcal{R}_+ \max$	0	0,146	0,500	0,854
14	Relative Definition von φ	1	0,854	0,500	0,146

Der Inhalt dieser Tabelle ist höchst interessant und überraschend: Die meisten Methoden sprechen leidlich gut auf vollkommen durchsichtige(!) anisotrope Kristalle an (siehe die Spalte »Kalkspat«), aber auf absorbierende Medien so gut wie gar nicht. Brauchbare Differen-

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Meßparameter bei senkrechtem Lichteinfall von der Lichtbrechung und Absorption bei verschwindender Elliptizität der gebrochenen Wellen.

Einfallsmedium: Luft; Lichtart: D .

		Braune Zinkblende	Bleiglanz	Kupfer	Kalkspat	Eisenglanz	Antimon- glanz	Hex. Zink	Hex. Magnesium
	n_1 :	2,375	4,30	0,64	4,486	2,88	4,37	2,02	0,34
	n_2 :	—	—	—	4,659	3,44	5,42	2,58	0,39
	κ_1 :	0,0202	0,40	4,09	—	0,144	0,187	2,86	6,27
	κ_2 :	—	—	—	—	0,135	0,424	2,29	5,06
1	$\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$	4	4	4	4,60	4,43	4,42	0,97	0,93
2	p_R	0	0	0	0,234	0,064	0,057	0,045	0,036
	α_p	0	0	0	6,7°	4,8°	4,7°	0,4°	4,0°
3	\angle_R	0	0	0	0	-7,8°	+32,7°	+425,0°	+234,8°
	I_D	0	0	0	0	13 $m\mu$	54	204	384
4	Z_R	0	0	0	+6,7°	+4,8°	+2,6°	+0,8°	+4,8°
5	ψ_R	0	0	0	+6,7°	+4,7°	+4,7°	-0,5°	-4,0°
6	ϑ_R	0	0	0	0	0,4°	0,4°	0,7°	4,5°
7	$\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_p$	0	0	0	0,0438	0,0040	0,0042	0,0002	0,0040
8	$\mathfrak{R}_2 : \mathfrak{R}_1$	4	4	4	4,60	4,43	4,42	0,97	0,93
9	$40^2 \mathfrak{R}_h^{1-2}$	46,6	44,7	73,2	4,99	25,5	43,3	79,7	75,9
10, 11	$40^2 \mathfrak{R}_2$	—	—	—	6,14	27,4	45,9	78,4	73,2
	$40^2 \mathfrak{R}_1$	—	—	—	3,83	34,0	40,8	84,0	78,6
	$40^2 \angle \mathfrak{R}_h$	0	0	0	2,34	3,4	5,4	2,6	5,4
12	$40^2 \mathfrak{R}_h^{1-2}$	46,6	44,7	73,2	4,99	25,5	43,3	79,7	75,9
13	$40^2 \mathfrak{R} + \min$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$40^2 \mathfrak{R} + \max$	0	0	0	0,0680	0,0243	0,0535	0,0462	0,7499
14	$\mathfrak{R} + \min : \mathfrak{R} + \max$	—	—	—	0	0	0	0	0
	φ	—	—	—	φ	φ	φ	φ	φ

zierung haben im Bereiche isotroper und anisotroper Medien nur die Methoden 9 und 12, im Bereiche anisotroper Medien noch die Methode 3 und eventuell 14 sowie von Methode 13 der Parameter $\mathfrak{R} + \max$. Doch müssen für die Praxis auch hier noch Abstriche gemacht werden. Der Anschliff ist gewöhnlich irgendwie und unbekannt gegen das komplexe Indexellipsoid orientiert. Man muß daher bei unbekannter Anschliff-richtung von den differenzierenden Parametern auch noch diejenigen streichen, deren Werte beträchtlich mit der Orientierung des Anschliffes variieren. Das betrifft zunächst den Parameter \angle_R der Methode 3; denn dieser Parameter spricht nicht nur, wie in Tabelle 3 gezeigt, stark auf

die Elliptizität der gebrochenen Wellen an, sondern variiert selbst bei hexagonalen und tetragonalen Kristallen stark mit der Anschliffrichtung vom Werte 0 bis zu dem in Tabelle 4 für \mathcal{A}_R bzw. Γ_D gegebenen Maximalwert. Er hat also für die Diagnose kaum eine praktische Bedeutung. Auch die Parameter \mathcal{R}_2 , \mathcal{R}_1 , $\mathcal{A}\mathcal{R}_h$, $\mathcal{R}_{+\max}$ sind nur beschränkt diagnostisch verwertbar, da je nach der Orientierung des Anschliffes \mathcal{R}_2 und \mathcal{R}_1 zwischen \mathcal{R}_γ und \mathcal{R}_α , $\mathcal{A}\mathcal{R}_h$ zwischen $\mathcal{R}_\gamma - \mathcal{R}_\alpha$ und Null variieren können und $\mathcal{R}_{+\max}$ bis auf Null herabsinken kann. Für die Diagnostik isotroper Medien vollends kommen alle diese Parameter, einschließlich q , gar nicht in Frage.

Der einzige Parameter von universellem Differenzierungsvermögen ist \mathcal{R}_h^{1-2} bzw. \mathcal{R} . Seine Streuung mit der Anschliffrichtung ist bei isotropen Medien Null, bei anisotropen Medien gering. Sie ergibt sich, wenn wir $\mathcal{R}^{\alpha-\gamma}$ mit dem maximalen und minimalen Wert von \mathcal{R}_h^{1-2} vergleichen. Für die vier Medien mit bekannter komplexer Doppelbrechung, und Kalkspat als Grenzfall vollkommener Durchsichtigkeit hinzugenommen, erhält man nach den Formeln in Abschnitt B die in Tabelle 5 wiedergegebenen Werte. Man wird mit dem gemessenen Reflexionsvermögen \mathcal{R}_h^{1-2} bei beliebiger Anschliffrichtung am wahrscheinlichsten die Werte

Tabelle 5.
Wahrscheinlichster Wert und Streuung von \mathcal{R}_h^{1-2} .
Einfallsmedium: Luft; Lichtart: D.

	Kalkspat	Eisenglanz	Antimonglanz ¹⁾	Hex. Zink	Hex. Magnesium
$40^\circ \mathcal{R}_\gamma$	6,44	27,4	45,9	84,0	78,6
$40^\circ \mathcal{R}_\alpha$	3,83	24,0	40,8	78,4	73,2
Wahrscheinlichster Wert von \mathcal{R} je nach dem Charakter der Doppelbrechung bzw. $40^\circ \mathcal{R}^{\alpha-\gamma}$	5,56	26,4 24,9	44,6 42,0	79,4 80,4	74,5 77,2
$40^\circ \mathcal{R}_{\max}$ bzw.	6,44	27,4 25,5	45,9 43,3	79,7 84,0	75,9 78,6
$40^\circ \mathcal{R}_{\min}$ bzw.	4,99	25,5 24,0	43,3 40,8	78,4 79,7	73,2 75,9
Maximale Streuung von \mathcal{R}_h^{1-2}	$\pm 0,6$	$\pm 0,8$	$\pm 1,3$	$\pm 0,7$	$\pm 1,4$

1. Die Tatsache, daß Antimonglanz zweiachsig ist, konnte in dieser Tabelle nicht berücksichtigt werden, da der dritte Hauptbrechungsindex und der dritte Hauptabsorptionsindex noch unbekannt sind.

$\bar{R}^{\alpha-\gamma}$ treffen, sicherlich als Mittel an verschiedenen Anschliffen. Die beiden Angaben für \bar{R} in der Tabelle 5 bei den absorbierenden Kristallen beziehen sich auf verschieden angenommenen Charakter der Doppelbrechung. Aus den damit errechneten Werten R_{\max} und R_{\min} ersieht man, daß in jedem Falle zwischen den Extremwerten keine großen Differenzen bestehen, so daß die Streuung des mittleren Reflexionsvermögens R_h^{1-2} mit der Anschliffrichtung durchaus erträglich ist und das Differenzierungsvermögen nicht wesentlich beeinträchtigt. Was also für die quantitative Diagnostik der Erzminerale vorerst benötigt wird, sind lediglich Tabellen des mittleren Reflexionsvermögens R_h^{1-2} . Man gewinnt sie am einfachsten so, daß man sie im monochromatischen Licht an einer kleineren Anzahl beliebig getroffener Anschliffe R_h^{1-2} bestimmt und den Mittelwert davon als \bar{R} den Tabellenangaben zugrunde legt. Besitzen mehrere Medien nahezu gleiche Werte \bar{R} , so erfolgt die weitere Differenzierung durch Angabe der \bar{R} -Werte für drei Farben oder durch Angabe der \bar{R} -Werte bei Lichteinfall in Luft und in Zedernholzöl. Das gleiche Reflexionsvermögen kann durch sehr verschiedenartige Kombinationen der n - und z -Werte zustande kommen. Die abwechselnde Benutzung von Trockensystemen und Immersionen differenziert dann die Medien nach der Kombination der n - und z -Werte¹⁾. Im allgemeinen hat, wenigstens bei anisotropen Medien, eine genauere Bestimmung von \bar{R} als bis auf etwa 4% nicht viel Wert.

In einem weiter fortgeschrittenen Stadium wird es Aufgabe sein, an orientierten Anschliffen anisotroper Medien die Parameter $R_2, R_1, \angle R_h$ zu messen, um die uniradialen Hauptreflexionen $R_\gamma, R_\beta, R_\alpha$ und die Hauptbireflexionen $R_\gamma - R_\beta, R_\beta - R_\alpha, R_\gamma - R_\alpha$ der Erzminerale kennenzulernen. Diese erweiterte Kenntnis wird nicht nur diagnostisch wertvoll werden, sondern auch physikalisch von Interesse sein. Unbedingt notwendig ist sie aber für die quantitative Mikroskopie der Erzminerale nicht, vielmehr reichen hierfür vorerst Tabellen des mittleren Reflexionsvermögens \bar{R} vollständig aus.

E. Die Zuverlässigkeit der Methoden.

(Verhalten bei schiebem Lichteinfall.)

Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts sind für unser Problem weiterhin von Interesse im wesentlichen nur noch die Parameter der Methoden 9 bis 13. Es ist zu fordern, daß auch bei Verwendung

¹⁾ Vgl. M. Berek, Grundlagen usw. in H. Schneiderhöhn, Anleitung zur mikr. Bestimmung usw. S. 67. Berlin 1922.

größerer Aperturbereiche in der Beleuchtung die Meßwerte dieser Parameter praktisch dieselben bleiben wie bei ideal senkrechtem Lichteinfall.

In den Fig. 4—3 sind die Werte des Reflexionsvermögens, für einige Kristalle nach den in Abschnitt B 3 entwickelten Formeln berechnet, als Funktion des Einfallswinkels aufgetragen. Bei den isotropen Kristallen (Fig. 4 u. 2) gelten die oberen Kurvenzüge jedesmal für das Polarisatorazimut 0, die unteren für das Polarisatorazimut $\frac{\pi}{2}$ gegen die Einfallsebene.

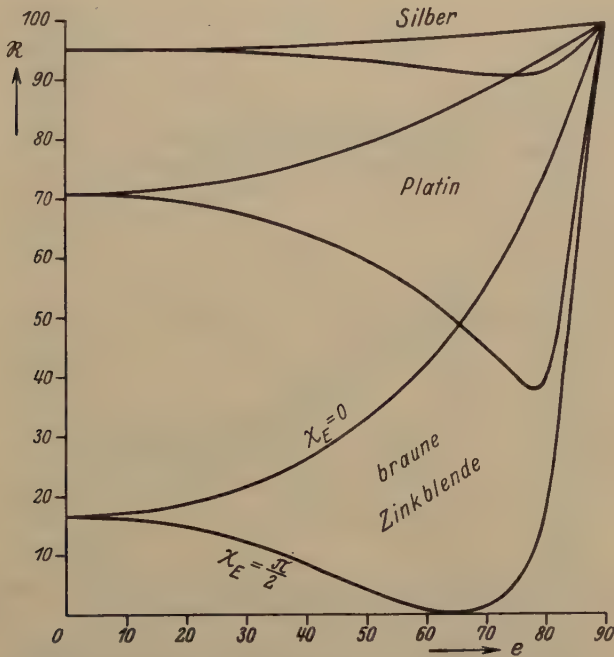


Fig. 4. Abhängigkeit der Reflexion R vom Einfallswinkel e .
 X_E : Azimut der Polarisationssebene des Polarisators gegen die Einfallsebene.

ebene. Bei den anisotropen Kristallen (Fig. 3) betreffen die Indizes 1 und 2 die beiden uniradiellen Reflexionsvermögen R_1 und R_2 , wobei R_1 dem komplexen Brechungsindex mit dem kleineren reellen Teil, R_2 dem komplexen Brechungsindex mit dem größeren reellen Teil entspricht. Die obere der beiden Kurven gleicher Bezifferung gilt wieder für das Polarisatorazimut 0, die untere für das Polarisatorazimut $\frac{\pi}{2}$ gegen die Einfallsebene. Man sieht, daß die Kristalle ganz unterschiedlich auf e ansprechen, je kleiner das Reflexionsvermögen, um so stärker. Je niedriger

die Absorptionsindizes κ sind, um so tiefer fällt $\Re\left(\chi_E = \frac{\pi}{2}\right)$ mit wachsendem Einfallswinkel e . Für den Grenzfall $\kappa = 0$ läuft $\Re\left(\chi_E = \frac{\pi}{2}\right)$ immer, wie auch das Reflexionsvermögen sei, in eine scharfe Spitze auf der Abszissenachse aus bei demjenigen Winkelwert e , welcher dem »Polarisationswinkel« entspricht. Wenn κ von 0 verschieden ist, gibt es aber einen solchen scharf definierten Polarisationswinkel nicht, und die Minima

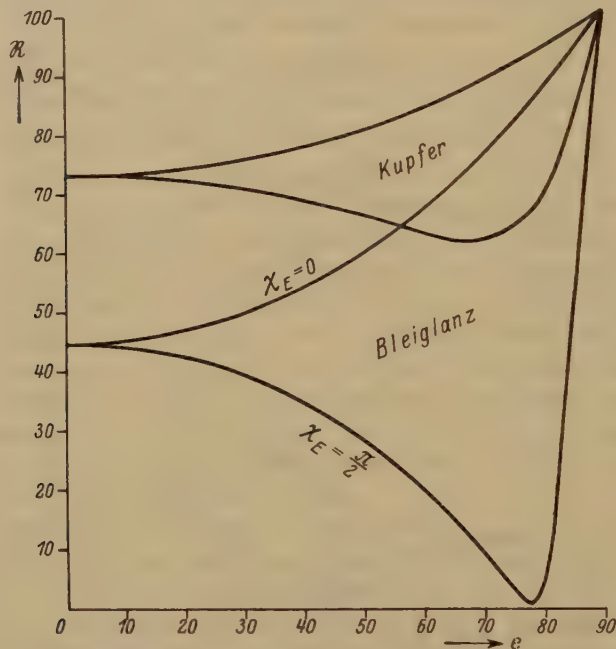


Fig. 2. Abhängigkeit der Reflexion \Re vom Einfallswinkel e .
 χ_E : Azimut der Polarisationssebene des Polarisators gegen die Einfallsebene.

erreichen in Strenge die Abszissenachse nicht und werden abgerundet. Solange aber die κ -Werte klein bleiben, senkt sich für jedes Reflexionsvermögen die Kurve $\Re\left(\chi_E = \frac{\pi}{2}\right)$ bis sehr nahe an die Abszissenachse herunter. Nun besitzen gerade die meisten für die praktische Erzmikroskopie in Frage kommenden Kristalle verhältnismäßig kleine κ -Werte, und das Reflexionsvermögen liegt bei der weit überwiegenden Mehrzahl der Erzminerale unter 55%. Die Folge davon ist, daß mit wachsendem Einfallswinkel sowohl $\Re(\chi_E = 0)$ stark ansteigt, wie $\Re\left(\chi_E = \frac{\pi}{2}\right)$

stark fällt. Es ist also die Abhängigkeit dieser Parameter von e prinzipiell eine große, und wenn man nicht beachtet, in welchem Winkelbereich die Beleuchtungskegel liegen, kann man je nach der Lage der Polarisationssebene des einfallenden Lichts erheblich zu große oder zu kleine Werte für das Reflexionsvermögen messen, und zwar um so mehr, je niedriger das Reflexionsvermögen des Kristalls ist. Prinzipiell kann das gemessene Reflexionsvermögen je nach den Versuchsbedingungen irgendeinem Punkte der Fläche entsprechen, die durch die Kurven

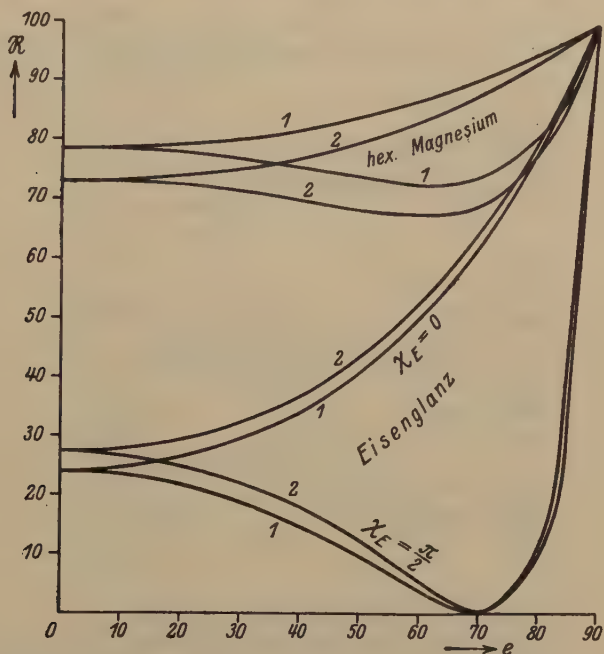


Fig. 3. Abhängigkeit der uniaxialen Reflexionen R_1 und R_2 sowie der Bireflexion $|R_2 - R_1|$ vom Einfallswinkel e .

χ_E : Azimut der Polarisationssebene des Polarisators gegen die Einfallsebene.

$R(\chi_E = 0)$ und $R(\chi_E = \frac{\pi}{2})$ in den Fig. 1—3 umschlossen wird. Ist das auf den Anschliff einfallende Licht unpolarisiert, wie bei Methode 9 beabsichtigt, so werden sich die Messungen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel auf einer mittleren Kurve in der Fläche bewegen, streng auf der Mittelkurve zu $R(\chi_E = 0)$ und $R(\chi_E = \frac{\pi}{2})$ aber nur für isotrope Medien, da bei anisotropen auch noch das Objektazimut von Einfluß ist. Unter den von H. Frick benutzten Meßbedingungen war das auf den

Schliff einfallende Licht teilweise polarisiert, und zwar stark senkrecht zur Einfallsebene. Daher müssen seine Messungen bei isotropen und anisotropen Medien von der Mittelkurve überall gegen $\Re\left(\chi_E = \frac{\pi}{2}\right)^{1-2}$ abweichen. Es liegen in der Tat die von ihm gemessenen Werte für \Re_h^{1-2} bzw. \Re fast überall, vornehmlich bei den schwach und mittelstark reflektierenden Kristallen, auffallend zu tief. In noch stärkerem Ausmaß

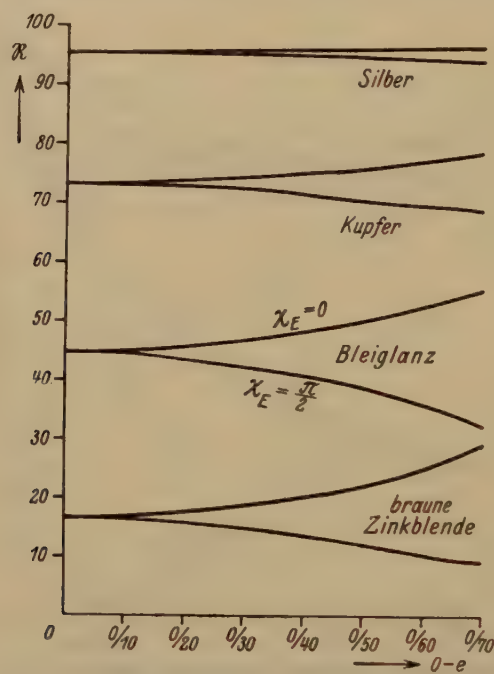


Fig. 4. Abhängigkeit der Reflexion \Re vom Einfallswinkelbereich $0-e$.

treten diese Erscheinungen bei Methode 40 auf, da hier linear polarisiertes Licht im Azimut 0 oder $\frac{\pi}{2}$ gegen die Einfallsebene verwendet wird. Nur die Bireflexion $|\Re_2 - \Re_1|$ wird hier bei Benutzung von Null verschiedener Einfallswinkel nicht grundlegend gefälscht; aber die uniaxialen Reflexionen \Re_2 und \Re_1 selbst werden unter Umständen erheblich zu hoch gemessen, wenn $\chi_E = 0$ ist, und erheblich zu niedrig, wenn $\chi_E = \frac{\pi}{2}$ ist.

Diese aus dem schiefen Lichteinfall resultierenden Fehler lassen sich wesentlich mildern, wenn man bei den Messungen sorgfältig darauf achtet, daß die Beleuchtungsapertur in unmittelbarer Nachbarschaft von $e = 0$ beginnt. Dann wird \mathfrak{R} nicht als Mittelwert über einen beliebigen Bereich $e_1 - e_2$, sondern als Mittelwert über den Bereich 0 bis e gemessen, was offenbar viel günstiger ist. Diese den Winkelbereichen 0 bis e entsprechenden Werte von $\mathfrak{R}(\chi_E = 0)$ und $\mathfrak{R}(\chi_E = \frac{\pi}{2})$ sind in

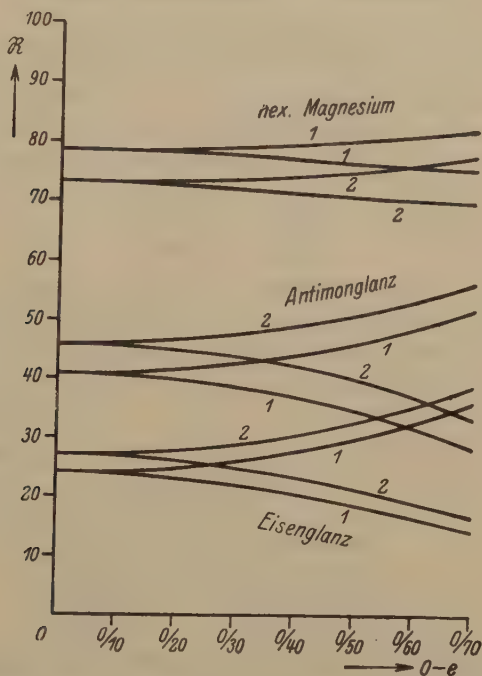


Fig. 5. Abhängigkeit der uniradiellen Reflexionen \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 sowie der Bireflexion $|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1|$ vom Einfallswinkelbereich $0 - e$.

den Fig. 4 und 5 dargestellt. Die Berechnungen sind hier nur bis zum Bereiche $0 - 70^\circ$ durchgeführt, da noch größere Bereiche auch bei Verwendung der stärksten Mikroobjektive nicht in Frage kommen (siehe Tab. 6). Aus den Fig. 4 u. 5 ersieht man, im Vergleich mit den Fig. 4—3, daß die Meßergebnisse durch die Apertur der Beleuchtungskegel wesentlich weniger ungünstig beeinflusst werden, wenn man sorgfältig darauf achtet, daß die Beleuchtung in unmittelbarer Nachbarschaft von $e = 0$ beginnt. Aber auch hier noch kann für Kristalle von geringerem oder mittlerem Reflexionsvermögen — und das betrifft gerade die meisten

der in Frage kommenden Mineralien — die Fälschung der Meßparameter bei größerer Öffnung der Beleuchtungskegel das diagnostisch zulässige Maß nicht unbedenklich überschreiten.

Eine so gut wie vollständige Vermeidung dieser Fehler leisten die Methoden 11—13, wie in Fortsetzung der Arbeit gezeigt werden wird.

Tabelle 6.

Numerische Aperturen in Luft und in Zedernholzöl zu den Einfallswinkelbereichen $0—e$.

$0—e$	Num. Ap.		$e—0$	Num. Ap.	
	Luft	Zedernholzöl		Luft	Zedernholzöl
0	0	0	$0—40^\circ$	0,64	0,98
$0—10^\circ$	0,47	0,26	$0—50^\circ$	0,77	1,16
$0—20^\circ$	0,34	0,52	$0—60^\circ$	0,87	1,31
$0—30^\circ$	0,50	0,76	$0—70^\circ$	0,94	1,42

Eingegangen 12. Nov. 1930.

Ricerche cristallografiche sui sali dell'acido cloroso¹⁾.

Di

Giorgio Renato Levi e Antonio Scherillo in Milano.

(Con 14 figure.)

I composti che formano oggetto del nostro studio non erano stati esaminati finora dal punto di vista cristallografico; ciò è in parte dovuto alle grandi difficoltà che si incontrano nella preparazione di questi sali, in parte all'insufficienza dei classici metodi cristallografici. Infatti solo combinando i metodi röntgenografici con i precedenti è possibile giungere a risultati talvolta completi, in altri casi almeno soddisfacenti.



L'unico clorito studiato cristallograficamente finora è il clorito sodico triidrato di cui G. R. Levi ha potuto dopo ripetute prove ottenere cristalli sufficientemente ricchi di facce, tali cioè da permettere a E. Artini²⁾ di determinare il grado di simmetria e le costanti cristallografiche col solo uso del goniometro.

Riportiamo qui i risultati delle osservazioni e delle misure di questo sale $NaClO_2 \cdot 3H_2O$.

Sistema triclino cl. pinacoidale. C_i

$$a : b : c = 0.4044 : 1 : 0.6353$$

$$A = 78^\circ 19' \quad \alpha = 103^\circ 43\frac{1}{2}'$$

$$B = 61 \ 59 \quad \beta = 119 \ 3$$

$$C = 94 \ 53 \quad \gamma = 84 \ 46\frac{1}{2}.$$

Forme osservate: (010), (001), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($0\bar{1}1$), ($\bar{1}\bar{1}2$), ($\bar{1}12$).

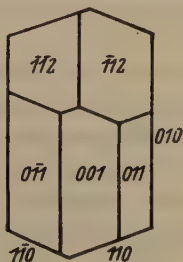


Fig. 4. $NaClO_2 \cdot 3H_2O$. Cristallo.

1) Eine deutsche Zusammenfassung findet sich am Schluß der Arbeit.

2) Rend. Acc. Lincei **31**, serie 5°—2° sem. fascicolo 5°—6°, 65. 1922.

Spigoli misurati	Angoli osservati	Angoli calcolati	Spigoli misurati	Angoli osservati	Angoli calcolati
(010) · (110)	71° 44'	—	(010) · (004)	78° 50'	78° 49'
(110) · (110)	39 53	39° 57'	(004) · (011)	32 42	—
(110) · (010)	68 22	—	(011) · (010)	69 29	—
(010) · (011)	52 28	52° 25'	(010) · (112)	61 49	61° 8'
(011) · (001)	26 25	26 21	(112) · (112)	32 37	32 44
(112) · (010)	86 2	86 8	(110) · (011)	56 9	56 9
(110) · (001)	59 7	59 7	(011) · (112)	40 55	40 39
(004) · (112)	50 48	50 5	(112) · (110)	82 58	83 42
(112) · (110)	70 38	70 47½	(110) · (011)	56 34½	56 30
(110) · (004)	68 42	—	(011) · (112)	50 8	49 33½
(004) · (112)	48 49	48° 4'	(112) · (110)	73 34	73 57
(112) · (110)	63 46	63 44			

Sfaldatura abbastanza facile e perfetta secondo (010), sulla (010) una direzione di estinzione fa circa 6° coll'asse verticale nell'angolo piano acuto [110 · 010] [011 · 010].

Clorito d'ammonio. NH_4ClO_2 .

Bei cristalli si ottengono dalla soluzione acquosa per lenta evaporazione. Appena formati sono limpidi e incolori, ma con grande rapidità si alterano diventando giallicci e torbidi, e dopo poche ore opachi. La forma è prismatica allungata, mancano facce terminali.



Fig. 2. NH_4ClO_2 . Cristallo.

Normalmente all'allungamento si ha una sfaldatura abbastanza facile e perfetta.

I prismi sono limitati da quattro facce ben sviluppate a 90° fra loro. A queste talora se ne aggiungono altre quattro, più piccole a 45° dalle prime. L'abito è dunque tetragonale, e che i cristalli abbiano veramente tale simmetria, lo prova la figura di interferenza osservata a luce convergente sulla (004) che è quella di una sostanza uniassica, senza anomalie, otticamente negativa.

Mancando facce inclinate sull' A_4 , anche per la determinazione del rapporto parametrico bisogna ricorrere ai metodi röntgenografici.

Innanzi tutto abbiamo eseguito un fotogramma facendo compiere ad un prisma di NH_4ClO_2 una rotazione completa intorno all'asse singolare, impiegando la radiazione proveniente da un anticatodo di rame. In questo fotogramma, accanto alle linee

dovute alle riflessioni dei piani reticolari del composto, compaiono delle bande ampie e sfumate dovute all'alterazione di questo. Ciò rappresenta un grave inconveniente nella valutazione dell'intensità delle linee, perchè non solo impedisce l'uso del microfotometro, ma rende pure incerto l'apprezzamento ad occhio quando le bande si sovrappongono alle linee.

Il calcolo del fotogramma è riassunto nella tabella I dove la prima colonna dà il numero d'ordine delle linee, la seconda l'intensità, la terza l'angolo θ misurato, la quarta lo stesso corretto, la quinta l'angolo metà del precedente, e la sesta il seno corrispondente; infine la settima ci dà la distanza reticolare, l'ottava gli indici della faccia, l'ultima la costante reticolare calcolata colla formula:

$$a = d_{hko} \sqrt{h^2 + k^2}.$$

Tutte le riflessioni sono dovute alla radiazione K_{α} .

Tabella I.

N	I.	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d	hko	a
1	md	21°	20°27	10°13	0.1759	4.317	200	8.75
2	m	29	28.37	14.18	0.2473	3.114	220	8.80
3	md	32.5	31.80	15.90	0.2734	2.811	310	8.89
4	mf	41.5	40.85	20.92	0.3488	2.207	400	8.83
5	dd	59	58.40	29.20	0.4893	1.580	440	8.90
6	md	63	62.46	31.23	0.5200	1.484	600	8.90
7	m	67	66.48	33.24	0.5843	1.404	620	8.88
8	dd	78	77.64	38.80	0.6266	1.229	640	8.86
9	m	88	87.63	43.81	0.6934	1.110	800	8.88
10	dd	91	90.64	45.32	0.7110	1.082	820	8.93
11	d	94	93.66	46.84	0.7300	1.055	660	8.95
12	d	101	100.70	50.35	0.7700	1.000	840	8.95
13	d	119	108.75	59.37	0.8605	0.897	{ 1000 860 }	8.97
14	dd	123.5	122.76	61.63	0.8798	0.875	1020	8.92

Abbiamo eseguito due fotogrammi col metodo di Laue, uno secondo la faccia di sfaldatura (001), e l'altro secondo il prisma più sviluppato a cui abbiamo assegnato il simbolo (100). Facendo la proiezione gnomonica dei punti dei due fotogrammi, si può facilmente calcolare il rapporto parametrico. Secondo la maglia che assumiamo questo diviene 0.420, 0.840, 1.68 . . . per scegliere il più conveniente si determina la minima cella possibile. Prendendo per a il valore 8.95 \AA e per $\frac{c}{a}$ il valore 0.420 abbiamo una cella che ha un volume di 302 \AA^3 . Questa cella nostra orientazione è la minima possibile, e infatti, assegnati gli

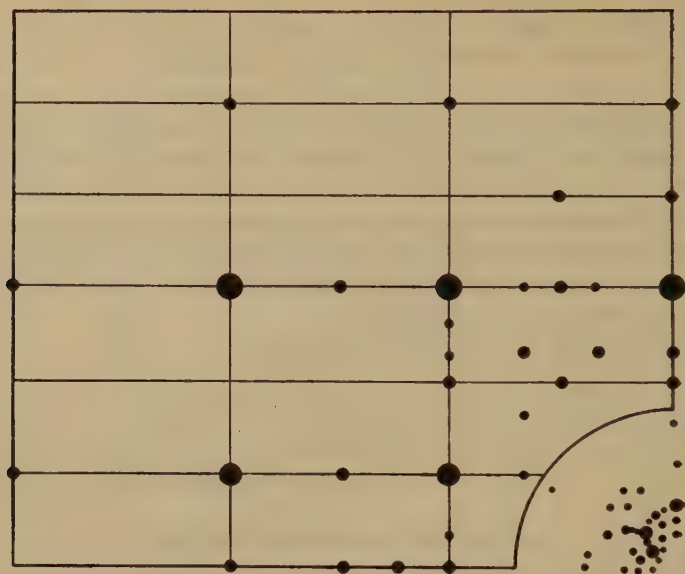


Fig. 3. NH_4ClO_2 . Fotogramma di Laue secondo (004) .
Laue-Aufnahme nach (004) .

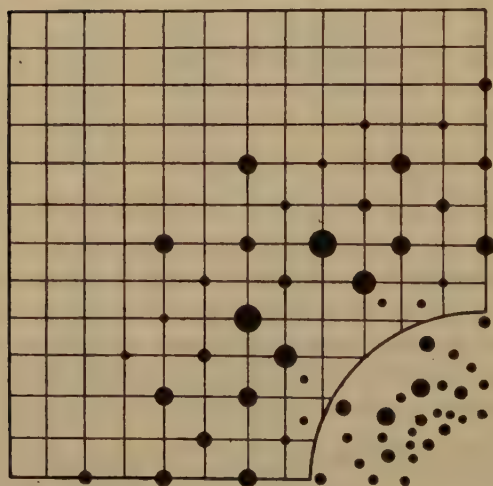


Fig. 4. NH_4ClO_2 . Fotogramma di Laue secondo (400) .
Laue-Aufnahme nach (400) .

indici alle facce in base a questo rapporto parametrico, se si calcola il valore di $n\lambda$ necessario alla riflessione di ogni faccia mediante la formula:

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{c^2}{a^2}} \sin \theta$$

(dove θ è l'angolo che fa la faccia col fascio dei raggi non deviati) non si ottiene in nessun caso un valore inferiore a 0.242 \AA che è il minimo possibile colla differenza di potenziale impiegata per i fotogrammi (50.000 volta).

Tabella II.
Fotogramma di Laue secondo (100).

hkl	Int.	θ	$n\lambda$	hkl	Int.	θ	$n\lambda$
443	d	8°	0.338	372	d	49°20'	0.652
433	d	7 22'	0.292	420	d	25 40	2.760
452	dd	8 5	0.357	244	d	22 40	4.840
450	d	44 45	0.685	852	dd	23 30	0.937
392	dd	46 20	0.490	323	dd	49 9	0.725
440	d	44 40	0.405	332	dd	27 40	4.290
284	d	44 47	0.509	444	m	24 20	2.320
430	f	48 25	4.770	223	d	45 46	0.643
394	dd	47 43	0.550	442	m	44 30	0.740
264	d	47 44	0.773	404	d	22 39	2.630
434	f	44 28	4.455	304	d	48 30	0.563
263	d	42 8	0.392	203	d	45 36	0.640
432	f	40 7	0.583	402	d	44 40	0.735
370	d	23 44	0.947				

Tabella III.
Fotogramma secondo (004).

hkl	Int.	θ	$n\lambda$	hkl	Int.	θ	$n\lambda$
932	d	27°40'	0.765	734	md	47°50'	0.680
952	d	25	0.664	754	d	45	0.543
544	d	25 30	4.270	804	md	46 50	0.645
534	f	22 30	4.077	824	m	46 30	0.586
554	md	49	0.770	844	d	45 20	0.500
604	m	22 40	4.036	864	m	43 20	0.402
624	m	24	0.940	934	d	44 20	0.448
644	f	48 40	0.747	744	m	46	0.773
664	md	46	0.553	40.04	md	43 30	0.407

Infine un'altro fotogramma col metodo del cristallo rotante è stato eseguito con anticatodo di rame secondo la faccia di sfaldatura e calcolato col rapporto parametrico 0.420.

Int.	$\frac{\theta}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	K	d	hkl	a
d	40° 75	0,1865	β	3.785	004	8.83
mf	44 75	0,2035	α	3.780	004	9.00
d	23 90	0,4036	α	4.900	002	9.04

La densità, determinata col metodo dei liquidi pesanti (bromoformio diluito con benzolo) è risultata 4.85. Il numero di molecole contenute nella cella elementare è dunque

$$n = \frac{4.85 \times 302 \text{ \AA}^3}{1.66 \times 10^{-24} \times 85.5} = 3.92 \quad (85.5 = \text{peso molecolare di } \text{NH}_4\text{ClO}_2)$$

quindi prossimo a 4. Con questo numero la densità teorica diviene 4.90 in buon accordo con quella sperimentale.

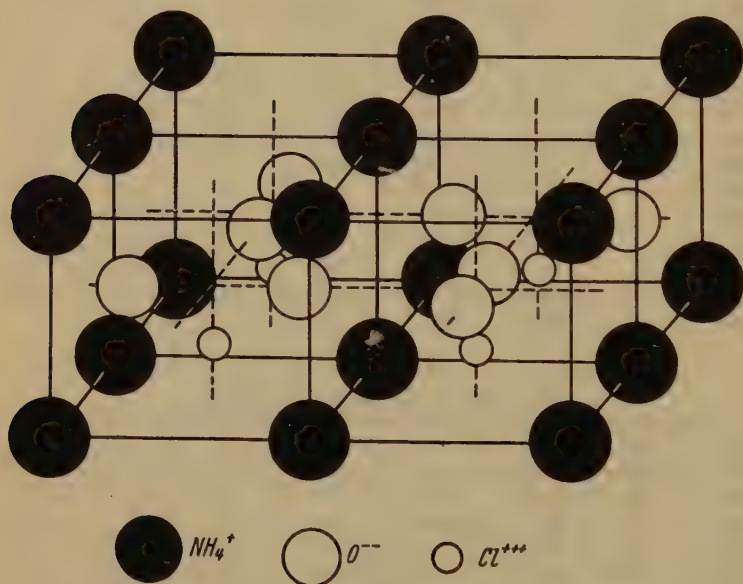


Fig. 5. NH_4ClO_2 . Reticolo.
Darstellung der Basisgruppe.

Abbiamo anche tentato di stabilire la struttura di questo composto, basandoci sui due cristalli rotanti. Esaminando il primo, vediamo che non compaiono facce ad indici misti, nè facce ad indici dispari, salvo una molto netta (la (310)). Nel secondo fotogramma troviamo la riflessione di 4° ordine della (004) più forte di quella di 2° ordine. Tutto

questo può essere spiegato abbastanza bene dando agli atomi le seguenti coordinate:

$$NH_4^+ : 0\ 0\ 0; 0\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$$

$$Cl^{+++} : \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}; \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}; \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}; \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$$

$$O^{--} : \frac{1}{4}\ u\ \frac{1}{2}; \frac{1}{4}\ (\frac{1}{2} - u)\ \frac{1}{2}; \frac{3}{4}\ (\frac{1}{2} + u)\ \frac{1}{2}; \frac{3}{4}\ (\bar{u})\ \frac{1}{2}; (\frac{1}{2} + u)\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}; (\bar{u})\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}; u\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}; (\frac{1}{2} - u)\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}.$$

Il valore di u è compreso tra $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{10}$. Uno spostamento minore è da escludersi perchè per $u = \frac{1}{10}$ la faccia (660) avrebbe il fattore di struttura massimo, e così pure diverrebbe troppo forte il fattore di struttura della (440). Uno spostamento maggiore è impossibile per il raggio dell'ione ossigeno se vogliamo assumere per esso il valore 1.20 che è dato dalle ultime ricerche sui clorati¹⁾.

Per la stessa ragione si deve escludere che il cloro si trovi compreso fra i due ioni ossigeno.

Diamo qui il confronto tra le intensità osservate e calcolate nel primo fotogramma in base alle coordinate sopradette.

hkl		Intensità		hkl		Intensità	
		oss.	calcolata			oss.	calcolata
			$u = \frac{1}{2}$ $u = \frac{1}{10}$				$u = \frac{1}{2}$ $u = \frac{1}{10}$
200	md		456 426	640	dd	0 2.6	
220	m		222 466	800	m	122 97	
340	md		200 244	820	dd	43.5 2.4	
400	mf		440 478	660	d	76.3 404	
440	dd		3.6 7.9	840	d	60.2 43	
600	md		44.5 58	40.00	}	d	32.2 25.6
620	m		467 482	860			
				40.20	dd	22.6 42.7	

Per tutte le facce che non compaiono si calcola un'intensità nulla o debolissima.

Nel secondo fotogramma fatto col metodo del cristallo rotante secondo (001) si calcola per la (001) (mf) un'intensità di 77, per la (002) (d) l'intensità calcolata prendendo $u = \frac{1}{10}$ è 49. Non si devono confrontare tra loro le intensità osservate nei due diversi fotogrammi, essendo stati ottenuti con pose differenti.

La distanza $O^{--} - O^{--}$ risulta, supponendo lo spostamento $\frac{1}{10}$, 2.68; la distanza $Cl^{+++} - O^{--}$ risulta allora 4.64. Nel gruppo ClO_3^- la distanza $O^{--} - O^{--}$ risulta 2.38 e la distanza $Cl^{+++} - O^{--}$ 4.48.

1) W. H. Zachariasen, Z. Krist. **71**, p. 504—529. 1924.

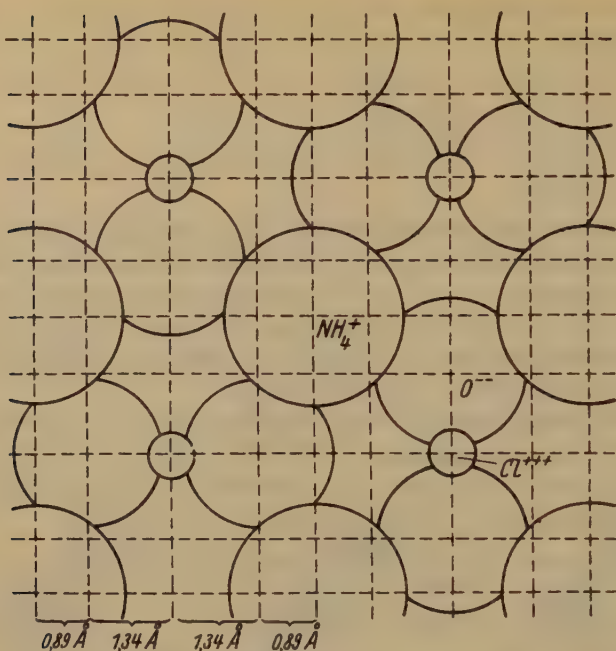


Fig. 6. NH_4ClO_2 . Distanze tra i piani reticolari normalmente alla faccia (001).
Abstände zwischen den Netzebenen senkrecht zu (001).

Secondo la faccia (100) si incontrano piani contenenti soltanto ioni NH_4^+ o ioni O^{--} o ioni O^{--} e Cl^{+++} . Le distanze tra questi piani sono mostrate nel disegno.

Nella direzione dell' A_4 si incontrano piani contenenti ioni NH_4^+ , piani contenenti ioni O^{--} e piani con ioni Cl^{+++} .

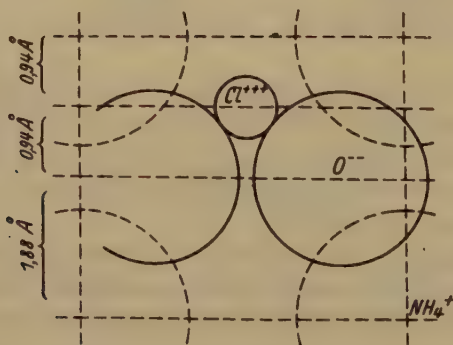


Fig. 7. NH_4ClO_2 . Distanze tra i piani reticolari nella direzione dell' A_4 .
Abstände zwischen den Netzebenen in der Tetragyenrichtung.

La maggior distanza si ha dunque nella direzione dell' A_4 ed infatti secondo questa direzione si ha la sfaldatura.

La struttura che abbiamo trovato per NH_4ClO_2 non è uguale ma è comparabile a quella data per KHF_2 pure tetragonale¹⁾. Qui però ogni ione idrogeno è compreso tra due ioni fluoro.

Anche le dimensioni della cella sono analoghe. Se consideriamo la cella $\frac{1}{4}$ di quella che abbiamo determinato precedentemente, abbiamo le seguenti dimensioni:

$$\begin{array}{llll} NH_4ClO_2 & a = 4.47 & c = 3.75 & \frac{c}{a} = 0.84 \\ KHF_2 & a = 4.01 & c = 3.41 & \frac{a}{c} = 0.85 \end{array}$$

Queste somiglianze sono esclusivamente di forma, non volendosi col confronto considerare alcuna analogia chimica.

La cella che abbiamo considerato fin qui, è però doppiamente primitiva, (basicentrata). La cella elementare si ottiene con una rotazione di 45° intorno all' A_4 ed ha le seguenti caratteristiche:

$$a = 6.30 \text{ \AA} \quad a : c = 1 : 0.592.$$

Questa cella contiene due molecole; gli atomi hanno le seguenti coordinate

$$\begin{array}{l} NH_4^+ : 0 \ 0 \ 0; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0. \\ Cl^{+++} : \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}. \\ O^{--} : u(u + \frac{1}{2}) \ \frac{1}{2}; \ u(\frac{1}{2} - u) \ \frac{1}{2}; \ \bar{u}(u + \frac{1}{2}) \ \frac{1}{2}; \ (\frac{1}{2} - u) \ \bar{u} \ \frac{1}{2}. \end{array}$$

Questo tipo di struttura rientra nel sistema spaziale \mathbb{C}_{4v}^2 , mentre le giaciture dei punti (a), (b) e (c) sono indicate coi simboli di Wyckoff. Sono possibili naturalmente, i sottogruppi compresi in \mathbb{C}_{4v}^2 .

Clorito di potassio. $KClO_2$.

Non si può ottenere in cristalli distinti. La soluzione acquosa per evaporazione deposita delle croste cristalline, assai igroscopiche. A luce convergente e a nicol incrociati si dimostrano biassiche. Non c'è perciò isomorfismo diretto tra $KClO_2$ e NH_4ClO_2 .

Abbiamo eseguito un fotogramma col metodo delle polveri. Essendo la sostanza fortemente igroscopica, dopo essere stata grossolanamente frantumata, deve essere rapidamente introdotta in un tubicino bachelizzato. Bisogna poi usare una camera fotografica chiusa, in presenza di anidride fosforica. Tutte le riflessioni sono dovute alla radiazione K_α del rame.

1) Strukturbericht 1913—1926, p. 276.

Tabella IV.

N	Int.	θ	θ'	$\frac{\theta}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d
1	mf	50	49.48	24.74	0.4186	4.839
2	dd	59	58.43	29.21	0.4914	4.567
3	md	67	66.48	33.24	0.5484	4.408
4	m	82	81.51	40.76	0.6534	4.178
5	d	96	95.66	47.83	0.7442	4.044
6	d	110	109.76	54.88	0.8180	0.944
7	dd	144	143.78	56.89	0.8376	0.949
8	dd	128	127.86	63.93	0.8983	0.858
9	dd	131	130.87	65.46	0.9096	0.847

Non avendo altri dati non abbiamo potuto determinare nè il sistema cristallino nè le costanti cristallografiche.

Clorito di rubidio. $RbClO_3$.

Si ottiene cristallizzato in modo analogo al precedente e presenta pure le medesime proprietà ottiche e fisiche di questo. Il calcolo del fotogramma delle polveri è espresso nella tabella seguente:

Tabella V.

Cu ant.

N	Int.	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d	N.º di riferimento tab. IV
1	f	47.5	46.87	23.43	0.3877	4.936	1
2	d	51.5	50.89	25.45	0.4297	4.792	
3	d	55.5	54.92	27.46	0.4604	4.670	2
4	d	63	62.46	31.23	0.5240	4.478	3
5	md	76.5	76.03	38.01	0.6159	4.250	4
6	md	90	89.63	44.81	0.7048	4.093	5
7	dd	103	102.71	51.35	0.7840	0.963	
8	d	115.5	115.28	57.64	0.8446	0.942	
9	d	119	118.81	59.40	0.8606	0.894	

Questa sostanza ha la struttura della precedente. I valori maggiori per le distanze reticolari sono spiegati colla differenza dei raggi ionici degli ioni metallici (4.44 per Rb^+ , 4.33 per K^+).

Clorito di cesio. $CsClO_3$.

Anche questo ha le medesime proprietà ottiche e fisiche in genere dei due precedenti. Il fotogramma delle polveri invece se ne scosta un po' e non si può fare un riferimento delle linee corrispondenti come nei due precedenti.

Tabella VI.
Cu anticatodo.

N	Int.	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d
1	d	45° 5	44° 85	22° 42	0.3844	2.049
2	d	54	50.49	25.25	0.4265	1.805
3	d	56	55.41	27.70	0.4649	1.675
4	m	66	65.47	32.73	0.5407	1.431
5	d	70	69.50	34.75	0.5700	1.354
6	m	74	73.52	36.76	0.5974	1.288
7	m	90	89.63	44.81	0.7084	1.093
8	m	160	159.95	79.97	0.9874	0.782

Clorito di sodio NaClO_2 (anidro).

È stato ottenuto disidratando su *KOH* fusa il sale triidrato polverizzato. Il fotogramma delle polveri mostra una struttura completamente diversa.

Tabella VII.
Radiaz. K_{α} . *Cu* anticatodo.

N	Int.	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d
1	d	28°	27° 29	13° 54	0.2368	3.259
2	d	32	31.34	15.65	0.2704	2.854
3	dd	36	35.32	17.66	0.3035	2.537
4	md	40	39.33	19.66	0.3365	2.288
5	d	51	50.38	25.19	0.4276	1.788
6	d	52.5	51.90	25.95	0.4367	1.763
7	dd	54.5	53.91	26.95	0.4532	1.699
8	d	56	55.44	27.70	0.4649	1.664
9	m	65	64.47	32.23	0.5336	1.443
10	m	67	66.48	33.24	0.5485	1.404
11	d	74.5	74.02	37.01	0.6048	1.297
12	d	80.5	80.06	40.03	0.6432	1.197
13	dd	85.5	85.40	42.55	0.6762	1.140

Non vi è dunque isomorfismo, almeno diretto, tra il clorito di ammonio e i cloriti alcalini. Tra questi il clorito sodico si differenzia notevolmente dagli altri. Anche nei clorati il clorato d'ammonio è uniassico, mentre i clorati di *K*, *Rb*, *Cs* sono biassici (monoclini). Il clorato di sodio però è cubico mentre assai verosimilmente non lo è il clorito di sodio anidro.

Clorito d'argento. $AgClO_3$.

Cristalli distinti si possono ottenere lasciando lentamente raffreddare la soluzione satura a caldo o per evaporazione della soluzione satura a temperatura ordinaria.

I cristalli sono gialli, splendenti; l'abito è tabulare, estremamente appiattito. Ogni misura al goniometro è impossibile. Si possono invece misurare al microscopio gli angoli fra i lati che formano il contorno della faccia di base.

I lati a sono sempre ben sviluppati e fanno tra loro un angolo di 90° . Meno frequenti e meno sviluppati sono i lati b a 45° dai precedenti.

Rari sono i lati c che fanno con quelli a angoli rispettivamente di $26^\circ 30'$ e di $53^\circ 30'$. L'abito

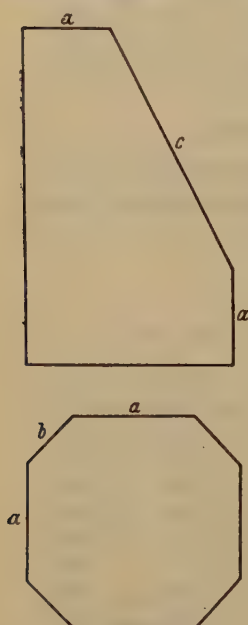


Fig. 8.

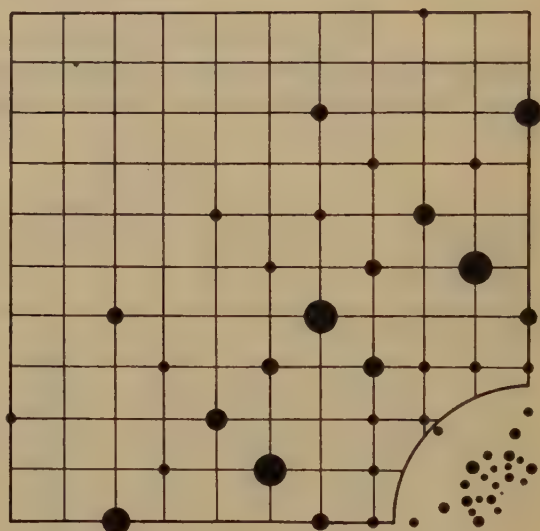


Fig. 9.

Fig. 8. $AgClO_3$. Cristalli.

Fig. 9. $AgClO_3$. Fotogramma di Laue secondo (004).
Laue-Aufnahme nach (004).

è dunque tetragonale perchè se assumiamo i lati a come assi cristallografici orizzontali, troviamo che i b tagliano su questi parametri uguali e i c parametri che stanno esattamente tra loro nel rapporto 4:2.

Le proprietà ottiche mostrano però che si tratta di una simmetria soltanto apparente. Infatti anche le lamine più sottili, che essendo normali all' A_1 dovrebbero essere monorifrangenti, si dimostrano invece biri-

frangenti e biassiche. L'estinzione è parallela ai lati a . Il clorito d'argento è quindi rombico per quanto strettamente pseudotetragonale.

È interessante però che un fotogramma di Laue eseguito normalmente alla base ha mostrato una perfetta simmetria tetragonale (solo una macchia debole è disposta secondo una simmetria rombica), in accordo colle proprietà morfologiche, e in disaccordo colle proprietà ottiche.

Da questo fotogramma, adottando necessariamente la croce assiale tetragonale, si calcola $\frac{c}{a} = 0.55$.

Il fotogramma delle polveri si ordina secondo questo rapporto parametrico sul diagramma di Hull per il sistema tetragonale.

Tabella VIII.
Cu anticatodo.

N	Int.	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d	hkl	a
1	m	33.50	32° 84	16° 40	0.2823	2.724	404	41.97
2	f	35	34.32	17.16	0.2954	2.609	222	42.03
3	m	47.50	46.87	23.43	0.3969	1.936	303	42.06
4	f	56	55.41	27.70	0.4649	1.657	004 022	42.06 42.09
5	f	64.50	63.95	31.97	0.5297	1.454	404	42.07
6	md	72.50	72.04	36.00	0.5878	1.310	444	42.07
7	m	87	86.60	43.30	0.6858	1.123	404	42.10
8	d	92	91.64	45.82	0.7165	1.075	226	42.12
9	d	94	93.65	46.82	0.7282	1.057	555	42.17
10	d	106	105.78	52.86	0.7972	0.966	266	42.18

Como valore più probabile per a abbiamo assunto 42.17. Calcolando con questo valore $n\lambda$ per ogni faccia che appare nel Laue, si ottengono sempre valori al disopra di 0.242 [valore minimo 0.404 per (10.24)].

Il volume della cella elementare risulta di 994 Å³.

Per determinare la densità abbiamo usato la soluzione di Clerici (malonato e formiato di tallio) che però a lungo attacca i cristalli. La densità così ottenuta può solo servire a trovare il numero di molecole contenute nella cella elementare. La densità sperimentale risulta 4.30 e il numero di molecole 14,6 e il numero possibile più vicino è 16. Con questo numero la densità calcolata è 4.70.

Clorito di piombo. $Pb(ClO_2)_2$.

L'unico mezzo per ottenere i cristalli è di lasciare raffreddare il più lentamente possibile la soluzione satura a caldo. Con questo metodo però i cristalli si formano sempre troppo presto: sono perciò molto pic-

coli e presentano facce a tramoggia. Molto frequenti sono pure gli accrescimenti paralleli. Il modello di questi cristalli è mostrato nella figura. La faccia di base è sempre la più sviluppata. Sono possibili delle misure al goniometro. L'abito cristallino è tetragonale o almeno prossimo a tetragonale: l'imperfezione dei cristalli impedisce però misure precise.

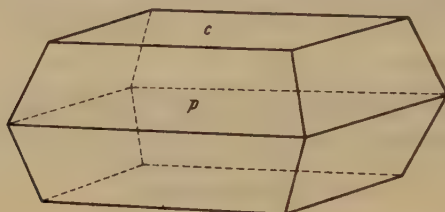


Fig. 40. $Pb(ClO_2)_2$. Cristallo.

angolo	numero di letture	limiti	media	calcolato
$p \cdot \bar{p}$	20	$36^\circ - 37^\circ 24'$	$36^\circ 46'$	
$p \cdot p'$	22	$84^\circ - 84^\circ 54'$	$84^\circ 49'$	$84^\circ 47'$

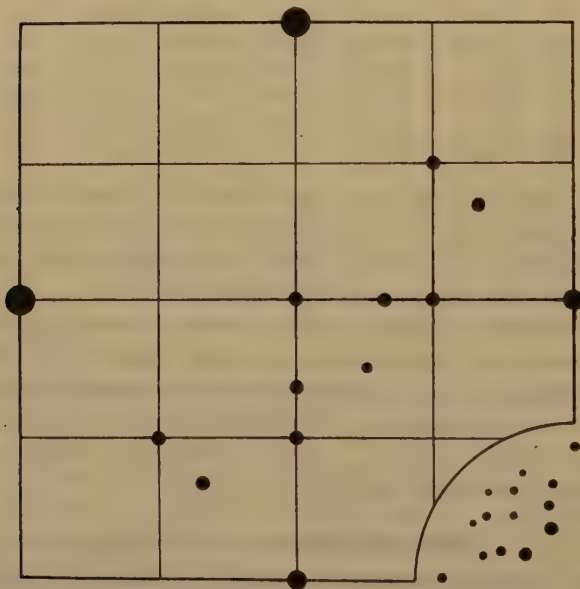


Fig. 41. $Pb(ClO_2)_2$. Fotogramma di Laue secondo (004).
Laue-Aufnahme nach (004).

Se diamo a p il simbolo (401), il rapporto parametrico risulta $= 3.02$. Anche in questo caso le proprietà ottiche non si accordano coll'abito cristallino. I cristalli appaiono, purchè la sezione sia abbastanza spessa, birifrangenti anche sulla faccia di base e nettamente biassici. Sulla base le estinzioni sono sensibilmente parallele alle diagonali. I cristalli dovrebbero quindi essere rombici.

Un Laue eseguito secondo la base mostra però una perfetta simmetria quaternaria. Ciò indica che nella cella almeno gli atomi più pesanti sono disposti secondo questa simmetria. Bisogna quindi escludere che la simmetria inferiore sia dovuta a trasformazione di una forma labile tetragonale iniziale. Questo vale anche per il clorito d'argento.

Il fotogramma può essere anche ordinato secondo il rapporto parametrico calcolato, ma è più comodo assumere il rapporto metà (4.51).

Il fotogramma delle polveri può appunto essere ordinato secondo $\frac{c}{a} = 4.51$.

Con questo rapporto il simbolo di p diviene (201).

Tabella IX. *Cu anticatodo*.

N	Int.	K	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d	hkl	a
1	d	β	44° 5	43° 77	6° 88	0.1198	5.799	004	3.86
2	f	α	46	45.27	7.63	0.1328	5.797	004	3.86
3	m	α	80.5	29.80	44.90	0.2374	2.995	002	3.97
4	d	α	44	43.36	24.68	0.3692	2.086	412	4.04
5	f	α	45.5	44.86	22.43	0.3816	2.048	{ 200 003	4.04 4.04
6	d	α	55.5	54.92	27.46	0.4640	1.674	202	4.04
7	m	α	58	57.43	28.72	0.4830	1.594	242	4.14
8	md	α	64.5	60.95	30.47	0.5074	1.518	004	4.02
9	d	α	70	69.40	34.70	0.5700	1.354	300	4.05
10	mf	α	73.5	73.02	36.54	0.5954	1.294	222	4.04
11	md	α	78	77.54	38.77	0.6264	1.246	005	4.06
12	d	α	86	85.59	42.80	0.6794	1.133	303	4.08
13	md	α	89	88.64	44.30	0.6984	1.103	324	4.04
14	d	α	94	93.66	46.83	0.7294	1.056	224	4.09
15	d	α	98	97.67	48.83	0.7528	1.023	{ 400 006	4.09 4.07
16	md	α	105	104.72	52.36	0.7948	0.973	330	4.13
17	m	α	113	112.77	56.38	0.8238	0.925	420	4.14
18	d	α	117	116.80	58.40	0.8517	0.904	345	4.14
19	d	α	120	119.71	59.85	0.8640	0.894	{ 422 333	4.16 4.17
20	md	α	130	129.87	64.93	0.9059	0.850	{ 226 444	4.15 4.17

Prendendo per a il valore 4.14 e calcolando $n\lambda$ per le faccie che compaiono nel Laue si ha il valore minimo di 0.232 per la faccia (823), superiore al più basso valore compatibile colla differenza di potenziale impiegata (70000 volta $n\lambda_{\min} = 0.490$).

Il volume della cella elementare risulta 107 Å³.

La densità determinata col metodo del picnometro è 5.10.

Nella cella elementare sono allora contenute 0.96 molecole cioè una.

La densità teorica risulta 5.30.

Clorito di calcio. $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$.

Il clorito di calcio si ottiene normalmente sotto forma di una polvere cristallina bianca. Col metodo delle polveri ha dato un fotogramma che può essere ordinato sul diagramma di Hull per il sistema monometrico.

Tabella X.

Cu anticatodo.

N	Int.	K	θ	θ'	$\frac{\theta'}{2}$	$\text{sen } \frac{\theta'}{2}$	d	hkl	a
1	f	α	34°50	30°80	15°40	0.2656	2.900	200	5.80
2	m	α	45	44.36	22.48	0.3776	2.039	220	5.77
3	d	β	49	48.38	24.49	0.4097	1.694	222	5.88
4	mf	α	55	54.44	27.20	0.4574	1.684	222	5.86
5	m	α	64	63.47	34.73	0.5259	1.464	400	5.86
6	d	α	74.5	74.00	35.50	0.5807	1.326	334	5.79
7	m	α	74	73.57	36.76	0.5977	1.288	—	—
8	md	α	84.5	84.07	40.53	0.6499	1.185	422	5.80
9	md	α	88.5	88.44	44.05	0.6953	1.108	$\left\{ \begin{matrix} 544 \\ 333 \end{matrix} \right\}$	5.76
10	md	α	90	89.63	44.84	0.7054	1.092	—	—
11	d	α	99	98.69	49.35	0.7587	1.015	440	5.74
12	md	α	107.5	107.22	53.64	0.8049	0.957	600	5.74
13	dd	α	112	114.77	55.88	0.8277	0.928	620	5.87
14	dd	α	116	115.79	57.89	0.8477	0.909	—	—
15	dd	α	124	123.83	64.91	0.8823	0.873	622	5.97

I valori della costante oscillano in modo irregolare, inoltre due linee ben distinte (la 7 e la 10) non si son potute ordinare.

Probabilmente la cella elementare, pur non essendo cubica ha le tre dimensioni quasi uguali.

Per lentissima evaporazione della soluzione acquosa si ottengono dei noduli a struttura fibroso-raggiata. Al microscopio mostrano di essere formati da cristallini birifrangenti. La densità di questi noduli col me-

todo dei liquidi pesanti (ioduro di metilene diluito con benzolo) risulta 2.74.

Supponendo la cella cubica con volume di $(5.80 \text{ \AA})^3$, questa dovrebbe contenere due molecole e la densità teorica sarebbe 2.98.

Clorito idrato di zinco $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cristalli incolori piccoli, ma abbastanza ben formati e ricchi di facce si ottengono evaporando la soluzione acquosa. Le facce spesso si prestano all'osservazione al goniometro. La sostanza è assai stabile e le facce conservano a lungo la loro nitidezza. I risultati delle misure al goniometro sono i seguenti:

Sistema monoclinico — Classe dell'ortoclasio. C_{2h} .

$$\beta = 90^\circ 20'$$

$$a:b:c = 1.264:1:4.364.$$

Forma osservate $c(001)$, $a(100)$, $p(111)$, $r(101)$, $q(11\bar{1})$, $t(10\bar{1})$.

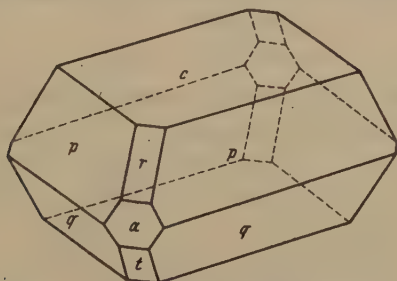


Fig. 12. $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cristallo.

angolo	n. mis	limiti	media	calcolato
$(111) \cdot (1\bar{1}1)$	2	$85^\circ 22' - 85^\circ 24'$	$85^\circ 23'$	$85^\circ 26'$
$(111) \cdot (001)$	4	$59 \ 54 - 60 \ 8$	$59 \ 59$	—
$(111) \cdot (100)$	3	$57 \ 6 - 57 \ 26$	$57 \ 11$	$57 \ 15$
$(100) \cdot (001)$	2	$89 \ 37 - 89 \ 45$	$89 \ 41$	$89 \ 40$
$(001) \cdot (1\bar{1}1)$	4	$60 \quad - 60 \ 32$	$60 \ 21$	—
$(1\bar{1}1) \cdot (1\bar{1}\bar{1})$	3	$85 \ 42 - 86$	$85 \ 53$	$85 \ 50$
$(001) \cdot (101)$	2	$46 \ 58 - 47 \ 15$	$47 \ 6$	$47 \ 5$
$(001) \cdot (10\bar{1})$	4	—	$47 \ 35$	$47 \ 27$
$(111) \cdot (1\bar{1}\bar{1})$	6	$65 \quad - 65 \ 35$	$65 \ 14$	—

L'abito è tabulare secondo la base (001) .

Si può assumere anche un'altra croce assiale dando alla faccia (111) il simbolo (110) , e alla $(1\bar{1}1)$ il simbolo (011) . Allora le costanti cristallografiche diventano:

$$\beta = 85^{\circ} 28'$$

$$a:b:c = 0.9260:1:0.9326.$$

Sulla faccia di base emerge obliquamente un'asse ottico.

Da due cristalli rotanti eseguiti secondo (001), (spigolo di rotazione [001·400]) e (111), (spigolo di rotazione [001·111]), si calcola per b un valore 6.88 Å. Il volume della cella elementare risulta colla prima croce assiale 560 Å³ colla seconda la metà.

La densità determinata col metodo dei liquidi pesanti (ioduro di metilene diluito con benzolo) è 2.77. Il numero delle molecole contenute nella cella è 3.96 o 4.98 secondo la cella che assumiamo cioè 4 o 2. La densità teorica risulta 2.79 in ottimo accordo colla densità sperimentale.

Clorito idrato di cadmio. $\text{Cd}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Isomorfo col precedente. I cristalli sono meno ricchi di facce e zeppi di inclusioni.

Sistema monoclinico — Classe dell'ortoclasio. C_{2h} .

$$\beta = 90^{\circ} 48'$$

$$a:b:c = 1.245:1:1.371.$$

Forme osservate $c(001)$, $p(111)$, $\alpha(100)$, $q(11\bar{1})$, $t(10\bar{1})$, $h(011)$ queste ultime tre rare e poco sviluppate.

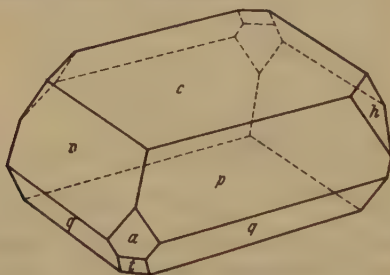


Fig. 43. $\text{Cd}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cristallo.

angolo	n. mis.	limiti	media	calcolato
(111) · (001)	6	60° 4' — 60° 23'	60° 13'	—
(111) · (111)	4	85 10 — 85 48	85 44	—
(111) · (100)	5	56 49 — 57 2	56 56	—
(100) · (001)	2	89 44 — 89 45	89 44½	89° 42'
(001) · (111)	4	—	60 34	60 34
(111) · (111)	4	—	65 50	65 52
(001) · (011)	4	—	54 5	53 54
(011) · (111)	4	—	75 circa	75 45
(101) · (001)	4	—	48 10	47 53

Coll'altra rappresentazione le costanti divengono:

$$\beta = 84^{\circ} 32'$$

$$a : b : c = 0.9242 : 1 : 0.9249.$$



Fig. 14. $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Fotogramma di Laue secondo (001).
Laue-Aufnahme nach (001).

Il lato b della cella elementare risulta 7.13 \AA^3 , e il volume 516 \AA^3 (o la metà).

Non abbiamo potuto determinare la densità per le inclusioni contenute nei cristalli. Il valore di 2.64 ottenuto può solo essere considerato

come un valore limite inferiore. Supponendo che nella cella sia contenuto lo stesso numero di molecole del clorito idrato di zinco, la densità teorica risulta 3.05.

I fotogrammi di Laue eseguiti sulla (001) risultano identici per i due cloriti. Il rapporto parametrico che si calcola coincide con quello trovato.

Zusammenfassung.

Die kristallographische Untersuchung der Salze der chlorigen Säure $RClO_2$ beschränkte sich bis heute auf eine Untersuchung des Salzes $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ durch E. Artini¹⁾, die auf folgendes Resultat führte: Triklone Kristalle, Klasse: C_1 . Ziemlich leicht und vollkommen nach (010) spaltbar. $a:b:c = 0,4044:1:0,6353$; $\alpha = 103^\circ 43'$; $\beta = 119^\circ 3'$, $\gamma = 81^\circ 46'$. Beobachtete Formen: (010), (001), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (0 $\bar{1}$ 1), (1 $\bar{1}$ 2) und ($\bar{1}\bar{1}$ 2). — Neu wurden makroskopisch und mikroskopisch sowie insbesondere röntgenometrisch die folgenden Salze untersucht: Wasserfreie Chlorite: $RClO_2$ mit $R = (NH_4)$, K , Rb , Cs , Na , Ag und $R(ClO_2)_2$ mit $R = Ca$, Pb . Wasserhaltige Chlorite: $R(ClO_2)_2 \cdot 2H_2O$ mit $R = Zn$ und Cd . Die Resultate sind die folgenden:

NH_4ClO_2 : Tetragonal, optisch negativ. Prismatische Kristalle mit (100), (110) und (001). Ziemlich leicht und vollkommen nach (001) spaltbar. $a:c$ (röntgenometrisch bestimmt) $= 1:0,420$. Drehaufnahmen ergaben $a = 8,95 \text{ \AA}$; diesem Wert entspricht eine Elementarzelle mit vier Molekülen. Berechnete Dichte $= 4,90$ gegenüber dem beobachteten Wert 4,85. Als Basisgruppe wurde bestimmt:

NH_4 in $[0\ 0\ 0]$, $[0\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ 0\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$.

Cl in $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]$.

O in $[\frac{1}{4}\ u\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{3}{4}\ \bar{u}\ \frac{1}{2}]$, $[u\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}]$, $[\bar{u}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{3}{4}\ u + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4}\ \bar{u} + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $[u + \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}]$, $[\bar{u} + \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}]$.

Die Zelle ist demnach doppelt primitiv (basiszentriert); die einfach primitive erhält man durch Drehung um 45° in (001), mit $a = 6,30 \text{ \AA}$ und $a:c = 1:0,592$.

Auf die einfach primitive Zelle bezogen lauten dann die Atomkoordinaten:

NH_4 in $[0\ 0\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$.

Cl in $[\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}]$, $[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$.

O in $[u\ u + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $[u\ \frac{1}{2} - u\ \frac{1}{2}]$, $[\bar{u}\ u + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} - u\ \bar{u}\ \frac{1}{2}]$.

¹⁾ Rend. Lincei (5), **31**, 65. 1922.

Wegen der beiden Zweipunktner kommen nur hemimorphe tetragonale Raumgruppen in Frage und zwar das Raumsystem \mathbb{C}_{4v}^2 , wobei die Punktlagen (a), (b) und (c) in der Wyckoff'schen Symbolik besetzt sind. Möglich sind natürlich die in \mathbb{C}_{4v}^2 enthaltenen Untergruppen, wenn nicht der höchst symmetrische Fall vorliegen sollte.

Alkalichlorite: Es waren keine deutlichen Kristalle erhältlich. Das *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salz sind zweiachsig und nicht direkt isomorph mit dem Ammoniumsalz. *K*- und *Rb*-Chlorit scheinen gleiche Struktur zu besitzen, während *Cs*-Chlorit in seiner Struktur von diesen beiden Salzen abweicht. Das wasserfreie *Na*-Salz hat andere Eigenschaften als die genannten Alkalichlorite.

$\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$: Doppelbrechende, nicht deutlich erkennbare Kristalle. Das Pulverdiagramm dieses Salzes läßt sich kubisch indizieren und führt auf einen Elementarwürfel mit $a = 5,80 \text{ \AA}$, so daß offenbar eine pseudokubische Struktur vorliegen muß. Für zwei Moleküle im Elementarwürfel erhält man die Dichte 2,98, während experimentell der Wert 2,74 gefunden wird.

$\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Farblose Kristalle, gut ausgebildet und isometrisch entwickelt. Monoklin, C_{2h} . Es werden zwei Aufstellungen diskutiert mit den Parametern:

$$a:b:c = 1,264:1:1,364; \beta = 90^\circ 20' \text{ bzw.}$$

$$a:b:c = 0,9260:1:0,9326; \beta = 85^\circ 28'.$$

Die Elementarzelle mit dem ersten Achsenkreuz besitzt $b = 6,88 \text{ \AA}$, woraus sich mit den obigen Parametern eine Zelle mit vier Molekülen ergibt. Mit der zweiten Aufstellung folgt aus dieser Periode eine Zelle mit zwei Molekülen. Berechnete Dichte = 2,79; beobachtete Dichte = 2,77. Beobachtete Formen (auf die erste Aufstellung bezogen): (111), (001), (100), (101), (11 $\bar{1}$) und (10 $\bar{1}$).

$\text{Cd}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Farblose Kristalle von ähnlichem Aussehen wie diejenigen des vorigen Salzes, mit welchem das *Cd*-Salz offenbar isomorph ist. Für die analogen Aufstellungen wurden die Parameter gefunden: $a:b:c = 1,245:1:1,371; \beta = 90^\circ 18'$ bzw. $a:b:c = 0,9242:1:0,9249; \beta = 84^\circ 32'$. Für die *b*-Periode des ersten Achsenkreuzes erhält man $b = 7,12 \text{ \AA}$, woraus für eine Zelle mit vier Molekülen eine Dichte von 3,04 folgt. Der beobachtete Wert liegt wegen zahlreicher Mutterlaugeneinschlüsse wesentlich tiefer. Beobachtete Formen (erste Aufstellung): (001), (111), (100), (11 $\bar{1}$), (10 $\bar{1}$) und (011).

AgClO_2 : Zitronengelbe, glänzende Kristalle von tafeliger Form und pseudotetragonalem Aussehen. Röntgenmäßig erhält man $a:c = 1:0,55$. Als *a*-Kante des pseudotetragonalen Elementarkörpers ergibt sich $a = 12,17 \text{ \AA}$.

Die entsprechende Zelle enthält 16 Moleküle, so daß die Dichte 4,70 betragen sollte, während 4,30 beobachtet wird. Optisch erweisen sich die Kristalle als zweiachsig, jedoch mit gerader Auslöschung, so daß auf rhombisch-pseudotetragonale Symmetrie geschlossen werden darf.

$Pb(ClO_2)_2$: Lebhaft gelb gefärbte Kristalle von nicht vollkommener Ausbildung. Röntgenometrisch berechnet sich $a:c$ zu 1:1,51. Für a erhält man den Wert $a = 4,14 \text{ \AA}$, welchem eine Zelle mit einem Molekül entspricht. Die berechnete Dichte ist dann 5,30 gegenüber der beobachteten Dichte 5,10. Optisch sind die Kristalle zweiachsig, mit Auslöschungen im Basisschnitt, welche den Diagonalen parallel gehen, so daß rhombisch-pseudotetragonale Symmetrie vorliegen muß. Beobachtete Formen: (001) und (201).

Die Unsicherheit und Unvollständigkeit einzelner der oben mitgeteilten Messungen gehen auf die Schwierigkeiten zurück, welche die Herstellung geeigneter Präparate bietet, und zudem auf die Unbeständigkeit, welche einem Teil der Chlorite in hohem Maße zukommt. Bei der präparativ-chemischen Ausarbeitung der vorliegenden Untersuchung sind wir von Fräulein Dr. D. Ghiron sehr unterstützt worden. Über die Einzelheiten der Herstellung der erwähnten Verbindungen siehe: G. R. Levi und Mitarbeiter Rend. Lincei (5), **31**, I, 52 und 242, 1922 und *ibid.* (5), **32**, I, 38, 165, 623. 1923.

Institut für allgemeine und physikalische Chemie der Universität
in Mailand.

Eingegangen den 2. Nov. 1930.

Bericht der Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft 1930 in Königsberg.

Die diesjährige Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, deren 16. Jahresversammlung, umfaßte eine Exkursion nach Finnland unter Leitung von Herrn Prof. P. Eskola-Helsingfors, wissenschaftliche Sitzungen und Besichtigungen in Königsberg vom 11. bis 13. September, deren Organisation in den Händen von Herrn Prof. K. Schloßmacher ruhte.

Den Autoreferaten sei die Liste der gehaltenen Vorträge vorangestellt:

Strukturtheorie und Kristallstrukturbestimmung.

1. F. Laves-Göttingen: Ebenenteilung, Raumteilung und Koordinationszahl.
2. G. Menzer-Berlin: Die Kristallstruktur des Eulytins.
3. C. A. Schusterius-Berlin: Bestimmung der Dimension der ClO_4 -Gruppe in Perchloraten.
4. H. Seifert-Berlin: Über Struktur und Aufwachsungen von Salzen des Typus $R^I PF_6$.

Mineralogie und Kristallographie.

1. A. Johnsen-Berlin: Neue Eigentümlichkeiten des Sylvins.
2. L. Göbel-Berlin: Radioaktive Zersetzungserscheinungen am Flußspat.
3. E. Baier-Tübingen: Optik der Edelopale.
4. Fr. Buschendorf-Clausthal: Genetische und kristallographische Betrachtungen über einige rezente Barytbildungen.

Minerallagerstättenlehre.

1. W. Kunitz-Halle (Saale): Die Mineralsukzessionen im pneumatolytisch-hydrothermalen Gebiet.
2. C. H. Edelman-Amsterdam: Mineralogische Untersuchungen von Sedimentgesteinen.
3. F. Bernauer-Berlin-Charlottenburg: Vulkankundliches von den Liparischen Inseln.

Autoreferate der auf der Tagung in Königsberg gehaltenen Vorträge (nach Sachgebieten zusammengestellt):

F. Laves-Göttingen: Ebenenteilung, Raumteilung und Koordinationszahl.

Es wurde auf Grund algebraischer und topologischer Betrachtungen, ohne gruppentheoretische Methoden zu benutzen, eine Ableitung der verschiedenen Ebenenteilungen in Polygone gegeben, die der Bedingung genügen, daß jedes Polygon in topologischem Sinne äquivalent umgeben ist wie jedes andere

Polygon. Es wurden elf verschiedene Anordnungen gefunden, und es konnte bewiesen werden, daß es nicht mehr als elf gibt. Eine Anwendung ähnlicher Methoden wird wahrscheinlich auch das wesentlich schwierigere Problem der Raunteilungen erfassen können. Zum Schluß wurde gezeigt, wie man auf Grund der abgeleiteten Ebenenteilungen die möglichen Koordinationszahlverhältnisse einer Verbindung $A_n B_m$ finden kann, soweit man nur eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit betrachtet (ev. smektische Kristalle). Die ausführliche Darstellung wird demnächst in der Z. f. Krist. erfolgen.

G. Menzer-Berlin: Die Kristallstruktur des Eulytins.

Pulveraufnahmen von Eulytin von Schneeberg i. Sa. ergaben, daß der Eulytin ein kubisch-raumzentriertes Gitter hat, der tetraedrisch-hemiedrischen Raumgruppe T_d^6 angehört und 4 Moleküle $Bi_4 Si_3 O_{12}$ im Elementarwürfel mit der Gitterkonstanten $10,272 \pm 0,003 \text{ \AA}$ enthält. Die berechnete Dichte ist $6,82 \pm 0,01$.

Wegen der hohen Ordnungszahl von Wismut entsteht das Pulverdiagramm fast ausschließlich durch Beugung der Röntgenstrahlen an den Wismutatomen. Es konnte daher aus den Intensitätsdaten mit hinreichender Genauigkeit nur die Lage der Wismutatome bestimmt werden. Sie nehmen die 16zählige Punktlage $[u u u]$ ein, wobei

$$u = 0,083 \pm 0,005$$

ist. Für die Sauerstoffatome, die sich in der 48zähligen Punktlage $[m n p]$ befinden, ließen sich die möglichen Parametertripel auf folgende Gebiete eingengen:

$$\pm 0,055 \pm 0,015; \quad \pm 0,005 \pm 0,015; \quad \pm 0,235 \pm 0,015$$

und

$$\pm 0,055 \pm 0,03; \quad \pm 0,125 \pm 0,03; \quad \pm 0,195 \pm 0,03.$$

Nimmt man jedoch an, daß die Sauerstoffatome wie in allen Silikaten in den Ecken von Tetraedern mit der Kantenlänge von $2,65 \text{ \AA}$, in deren Mittelpunkten sich die Siliziumatome befinden, liegen und daß kein Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen kleiner als $2,65 \text{ \AA}$ ist, so erhält man als Parametertripel für die Sauerstoffatome

$$0,03 \pm 0,02; \quad 0,125 \pm 0,04; \quad -0,22 \pm 0,04.$$

Dieses spezielle Parametertripel bedingt, daß jedes Sauerstoffatom einem zweiten Tetraeder mit der gleichen Kantenlänge angehört, in dessen Mittelpunkt sich jedoch kein Atom befindet und daß die Sauerstoffatome ein holodrisches (oder, wegen der Fehlergrenzen, nahezu holodrisches) Gitter bilden. Um jedes Wismutatom liegen je drei Sauerstoffatome in den Abständen:

$$2,36 \quad 2,80 \quad 3,19 \quad 3,60 \text{ \AA}.$$

Der kleinste Abstand zwischen zwei Wismutationen beträgt $3,80 \text{ \AA}$. Befinden sich die Siliziumatome in der 12zähligen Punktlage $[0 \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$, so ist der Abstand $Si-Bi$ $3,55 \text{ \AA}$. Jedes Siliziumatom ist von acht gleichweit entfernten Wismutatomen, jedes Wismutatom von sechs gleichweit entfernten Siliziumatomen umgeben.

C. A. Schusterius-Berlin-Dahlem: Bestimmung der Dimension der ClO_4 -Gruppe in Perchloraten.

Beim Ammon- und Kaliumperchlorat wurden die Atomlagen der Metallionen und des ClO_4 -Tetraeders durch Ionisationsmessungen festgelegt. Es wurde gefunden, daß das Tetraeder nicht regelmäßig ist und daß die Abstände der Sauerstoffionen auf den verschiedenen Kanten bis zu $0,3 \text{ \AA}$ differieren. Die Positionen der Tetraederecken sind bei beiden Perchloraten innerhalb der Fehlergrenzen dieselben.

H. Seifert-Berlin: Über Struktur und Aufwachsungen von Salzen des Typus $R^I\text{PF}_6$.

Die von W. Lange¹⁾ aufgefundene Phosphorhexafluorwasserstoffsäure HPF_6 , die neben anderen Fluorphosphorsäuren bei der Einwirkung wäßriger Flußsäure auf Phosphorpentoxyd entsteht und in geringer Ausbeute mühsam isoliert werden kann, beansprucht das besondere Interesse des Chemikers; zeigt doch der fünfwertige Phosphor hier zum ersten Male die Koordinationszahl 6, die man wohl kaum noch für möglich hielt²⁾.

Daß die höheren Homologen des Phosphors zum Teil diese Koordinationszahl betätigen können, ist länger bekannt; doch sind die entsprechenden Verbindungen wenig genau beschrieben. Besonders auffällig und bisher ungeklärt war die außerordentlich große Ähnlichkeit der HPF_6 im chemischen Verhalten mit der Perchlorsäure und den mit dieser verwandten Säuren³⁾.

Die wasserfreien, schwerlöslichen, kubisch kristallisierenden Alkalisalze (außer Na, das mit $1 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert), deren stets würfliger Habitus, Spaltbarkeit nach (001), und regelmäßige Aufwachsung auf Glimmer nach Art der Alkalihalogenide in Verbindung mit der Koordinationszahl 6 einleuchtende Hypothesen über ihre Struktur an die Hand gaben, wurden röntgenographisch nach der Pulvermethode untersucht. Das bisherige Ergebnis der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung läßt sich wie folgt kurz zusammenfassen:

Als Gitterkonstanten wurden gefunden für

$$\begin{array}{ll} \text{KPF}_6 & a = 7,76 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \text{NH}_4\text{PF}_6 & a = 7,92 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \text{CsPF}_6 & a = 8,49 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{array}$$

Das Gitter ist flächenzentriert; der Elementarwürfel enthält vier Moleküle $R^I\text{PF}_6$. Sofern keine Argumente für eine bestimmte Symmetrieklasse vorliegen, kommen wegen der Notwendigkeit einer 24zähligen Punktlage für die F bei I_c^* nur die Raumgruppen O_h^5 , T_d^2 , T_h^3 , O^3 , T^2 in Betracht. Da gedrehte Ätzgrübchen⁴⁾, wenigstens beim Cs-Salz, nach Art derer von Sylvin beobachtet werden konnten, kommen jedoch nur O^3 und T^2 in Frage.

Der erwartete NaCl -Typus mit den Baugruppen R^I und $[\text{PF}_6]$, wobei die sechs Liganden das Zentralatom nach dem Hexaederschema umgeben, hat

4) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 799. 1928. W. Lange u. E. Müller, Ibid. **63**, 1058. 1930. 2) Vgl. aber A. Magnus, Z. anorg. Ch. **124**, 288. 1922.

3) Vgl. H. Seifert, Fortschr. d. Min. **14**, 73. 1929.

4) Infolge des knappen Materials liegt noch keine ausreichende Statistik vor. Doch sei angegeben, daß bisher nur in einem Sinne, nämlich rechts gedrehte Ätzgrübchen beobachtet sind; möglicherweise liegt hier ein neues Sylvinproblem vor.

sich auf Grund von Intensitätsberechnungen und des Vergleichs der berechneten mit den geschätzten Intensitäten der Interferenzkurven der Pulverdiagramme als unmöglich erwiesen. Auch sämtliche anderen möglichen Anordnungen, die die F^- -Ionen als gleichartig in 24zählige Punktlagen verweisen, darunter auch eine mit der Anordnung der F^- um das P im Dodekaederschema, zeigten keinerlei befriedigende Übereinstimmung berechneter und geschätzter Intensitäten.

Als Arbeitshypothese für die weitere Untersuchung wurde deshalb die Forderung aufgestellt, die F^- -Ionen auf verschiedene Punktlagen aufzuteilen. Dies erweist sich nur in T^2 als möglich, und die zwangsläufige Folgerung ist die Herausbildung von F^- -Tetraedern (F^- in $[uuu]$), die das Zentralatom P umgeben, während die überzähligen Atome an anderen Stellen eingebaut werden müssen. Die verschiedenen Möglichkeiten sind noch nicht durchgerechnet; jedoch zeigt die ganz andersartige Gestaltung des Strukturfaktors und die probeweise Ausrechnung einiger Intensitäten für einige u -Werte, daß die richtige Lösung in dieser Richtung zu suchen sein wird.

Ein Komplex $[PF_6]$ existiert also höchstwahrscheinlich im Kristallbau dieser Verbindungen nicht; ob auch der Chemiker seine Anschauungen über ein Ion $[PF_6]^-$ in Lösung zu revidieren hat, bleibe dahingestellt. Jedenfalls würde auf der so gewonnenen Grundlage, daß tetraedrisch aufgebaute $[PF_4]$ -Komplexe vorhanden sind, die chemische und kristallchemische Analogie zur Perchlorsäure als plausibel erklärt erscheinen; zudem hat soeben W. Ilge (Diss., Charlottenburg 1930) die Struktur der regulären α -Alkaliperchlorate als vom $NaCl$ -Typus mit Baugruppen R^I und $[ClO_4]$ mit den O in tetraedrischer Anordnung um das Zentralatom nachgewiesen.

Für die regelmäßige Aufwachsung der Salze $R^I PF_6$ auf Glimmer gilt das Gesetz wie bei den Alkalihalogeniden

$$(111) \parallel (001)_{Gl}, \quad [110] \parallel [100]_{Gl}.$$

Auf frischen Spaltflächen von Muskovit¹⁾ bilden sich in der bekannten Weise von Flächen der Form $\{001\}$ begrenzte und mit (111) aufgewachsene dreiseitige Pyramiden in zwei Stellungen, spiegelbildlich zu $(010)_{Gl}$. Zum Verständnis dieser Aufwachsung genügen die folgenden Daten²⁾: Muskovit besitzt in (001) ein pseudohexagonales Netz zentrierter Rechtecke mit den Kantenlängen $a = 5,15 \text{ \AA} \parallel [100]$, $b = 8,92 \text{ \AA} \parallel [010]$; in (111) bildet jedes flächenzentrierte Ionenteilgitter der Struktur von $R^I PF_6$ ein hexagonales Netz mit dem Parameter $d \parallel [110]$

$$\begin{array}{ll} KPF_6 & d = 5,49 \text{ \AA} \\ NH_4PF_6 & d = 5,60 \text{ \AA} \\ CsPF_6 & d = 5,80 \text{ \AA}. \end{array}$$

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

A. Johnsen-Berlin: Neue Eigentümlichkeiten des Sylvins.

Läßt man $NaClO_3$ auf einer Spaltungsfläche von Sylvin kristallisieren, so erhält man mehr linksdrehende als rechtsdrehende Individuen; hierin liegt ein hinreichendes Unterscheidungsmerkmal der Klasse O gegenüber der Klasse O_h .

¹⁾ W. Lange u. E. Müller, loc. cit. stellten bereits das Gelingen dieser regelmäßigen Aufwachsung auf den meisten Arten der Glimmerfamilie, zum Teil auch der Chloritgruppe fest. ²⁾ Vgl. L. Royer, Bl. Soc. Min. **51**, 68. 1928.

Diskussionsbemerkung zum Vortrag von Johnsen:

F. Laves wies darauf hin, daß eventuelle Ätzversuchsreihen bei hohen Temperaturen die Frage nach der Symmetrie des Sylvins einer Lösung näherbringen könnten, zumal da bei hohen Temperaturen die Herzfeld-Hettichsche Hypothese nicht mehr asymmetrische Ätzfiguren zu erklären vermöchte.

L. Göbel-Berlin: Radioaktive Zersetzungserscheinungen am Flußspat.

Die drei Strahlungsarten des radioaktiven Atomzerfalls üben annähernd gleiche Wirkungen auf Materie aus, trotz ihrer verschiedenen Masse, Ladung und Geschwindigkeit. Die Elektronenwanderung, die sie im Ionengitter eines Kristalls hervorrufen, kann zur Absättigung der Ionen führen, so daß neutrale Atome entstehen. Diese bilden Kolloide, die eine Färbung oder Verfärbung des betreffenden Kristalls bewirken, wie z. B. die »pleochroitischen Höfe« mancher gesteinsbildender Mineralien.

Ähnliche Erscheinungen am Flußspat (kubisches Calciumfluorid) erlauben allgemeinere Schlüsse. Die fraglichen Flußspäte sind schwarz und bröcklig; das durch die Strahlung neutralisierte Fluor entweicht beim Reiben oder Zerschlagen (Geruch). Die Calciumkolloide verursachen die Färbung des Flußspates und zwar bei feinsten Verteilung grün, bei gröberer blau, dann violett und schließlich farblos. Vergrößerung der Teilchen und Farbumschlag können auch auf experimentellem Wege hervorgerufen werden, nämlich durch Druck, Erhitzen oder Bestrahlung.

Das Ultramikroskop gibt durch die Abstufung der Leuchtintensität der Teilchen Aufschluß über die wechselnde Größe der Kolloide. Ein ursprünglich violettes, durch Erhitzen ausgebleichtes Dünnschliffstück läßt sich übrigens durch Bestrahlung (α , β , γ ultraviolett) wieder färben, die starkleuchtenden (groben) Teilchen im ultramikroskopischen Bild verschwinden, es zeigen sich wieder die schwächer leuchtenden (feineren) Teilchen, die der blauvioletten Färbung entsprechen.

Entweder sind dabei die groben, primären Kolloide über die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit hinausgewachsen, oder das Calcium hat eigene kleine Gitterbereiche in dem zum Teil zerstörten Calciumfluoridgitter ausgebildet. Eine röntgenographische Debye-Scherrer-Aufnahme ergab tatsächlich Abweichungen vom normalen Flußspat. Einige Linien, wie z. B. die vom Oktaeder und gewissen Icositetraedern zeigten eine Aufspaltung in zwei Linien, von denen sich immer die schwächere auf die Gitterkonstante $5,56 \text{ \AA}$ eines Calciumgitters beziehen ließ, nicht auf die Konstante $5,46 \text{ \AA}$ des Flußspatgitters. Ob hier wirklich ein Calciumgitter entstanden ist, soll nunmehr experimentell untersucht werden.

Diskussionsbemerkung zum Vortrag Göbel:

W. Kunitz-Halle: Die Untersuchungen von Frl. Göbel haben die radioaktiven Erscheinungen an den Flußspäten von Wölsendorf, Joachimsthal dargestellt. Diese dunkelgefärbten Flußspäte führen freies Fluor. Ein Vergleich mit dem blauen Steinsalz, das ähnliche wolkige Färbungen zeigt, liegt nahe. Durch Schulzky (Jahrbuch der Halleschen Verbände zur Erforschung mitteldeutscher Bodenschätze 1926) ist erwiesen, daß blaues Steinsalz im Gegensatz zu dem farblosen aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt, was ebenfalls auf ein

freies Halogen hindeutet. Als Ursache für die Färbungen beim Steinsalz scheinen auch mir weniger Kaliumstrahlungen als vielmehr radioaktive Erscheinungen anzunehmen zu sein, zumal Kohlhörster in den Kalilagern sehr kurzwellige Strahlungen, etwa der Heßschen Strahlung entsprechend, gefunden hat. Unter den Elementen der Alkaligruppe fehlt das Element 87, das nach seiner Stellung im periodischen System zu den am stärksten radioaktiven Elementen gehört. Blaues Steinsalz findet sich in den Salzlagerstätten in Spätausscheidungen oder in den posthumen Bildungen meist mit Kalisalzen vergesellschaftet; es erscheint daher wohl nur an Restlaugen geknüpft, wo sich seltenere Elemente, Rubidium, Brom, Jod, auch Helium, anreichern. Wenn schon das Element 87 infolge seiner Kurzlebigkeit und des unsymmetrischen Atombaus (Harkinsche Regel) zum größten Teil zerfallen sein dürfte, so liegt es nahe, die Blaufärbung des Steinsalzes auf die radioaktiven Wirkungen des in äußerst geringen Mengen vorhandenen Elementes 87 während geologischer Zeiträume zurückzuführen.

E. Baier-Tübingen: Optik der Edelopale.

Es wird im allgemeinen angenommen, das Farbspiel des Edelopals sei auf feine Rißen im Opal zurückzuführen, es handle sich bei den Opalfarben also um »Farben dünner Blättchen«. Eine spektroskopische Untersuchung zeigt aber, daß die Opalfarben einfache Spektralfarben sind.

Untersucht wurden Edelopale fast aller bekannten Vorkommen: Ungarn, Bulla Creek, White Cliffs, Mexiko, Honduras. Im allgemeinen sind die Strukturen der einzelnen Vorkommen zwar verschieden, in einigen Punkten aber herrscht völlige Übereinstimmung: Immer geht die Lichterscheinung von einzelnen wohlbegrenzten Flecken aus, die sich hinsichtlich der Farbe des Lichts, das sie gerade aussenden, im großen und ganzen homogen verhalten. Bei vielen White Cliffs-Opalen schließen sich diese Flächen im Anschluß zu einem richtigen Mosaik zusammen, das durchaus an Marmor oder Sandstein erinnert. Insbesondere im Verlauf des Dünnschleifens machen die Farbträger durchaus den Eindruck von dreidimensionalen Gebilden, d. h. von Körnern oder Gängen und nicht den von Ebenen.

Vor allem aber ist jeder leuchtenden Opalsubstanz eine gleichmäßige Streifung eigen, auf die schon sehr frühzeitig hingewiesen wurde. Eingehend wurde sie von Gürich¹⁾ beschrieben. Es handelt sich allem Anschein nach um eine Lamellierung.

Es wurden nun die Edelopale auf dem Universaldrehtisch untersucht, um Lagebeziehungen zwischen den einzelnen Reflexen unter sich und der Lamellenlage festzustellen. Es wurde sowohl mit dem Opakilluminator als auch mit schräg auffallendem weißem Licht gearbeitet.

Besonders gute Resultate ergaben Dünnschliffe mit möglichst wenigen, aber großen Leuchtkörnern. Man hat dann nicht so stark unter den Reflexen der Nachbarkörner zu leiden.

Es ergab sich nun folgendes:

Die farbigen Reflexe liegen in der stereographischen Projektion auf drei Zonen, deren Achsen in einer Ebene liegen und jeweils Winkel von 60° mit-

1) Gürich, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 14, 1901.

einander bilden. Ein Reflex ist allen drei Zonen gemeinsam: Polreflex. Dieser Pol ist zugleich Pol der schon genannten, stets vermeßbaren Lamellenflächen. Wir haben also eine hexagonale Anordnung, bei der die Lamellenebene als Basis fungiert.

Das langwelligste Licht wird stets ausgesandt in der Stellung, in der die Lamellen am deutlichsten sichtbar sind, d. h. wenn die Lamellennormale senkrecht zur Beobachtungsrichtung steht. Es folgen die kurzwelligeren Reflexe, getrennt voneinander, aber in normaler spektraler Folge. Der letzte kurzwellige Reflex ist meist etwa 45° vom Pol entfernt. Diese Einzelreflexe, häufig von außerordentlicher Intensität, werden bei manchen Vorkommen von einem schwachen kontinuierlichen Spektrum überlagert.

Der Polreflex ist stets völlig ungestreift und ist von relativ langwelliger Farbe.

Bei Änderung des Einfallswinkels behalten die Reflexe ihre Lage bei, ändern aber ihre Farbe ins Kurzwellige beim Vergrößern des Einfallswinkels. Nur bei sehr großem Einfallswinkel ist das ausgesandte Licht merklich polarisiert.

Die ganze Erscheinung läßt sich erklären, wenn wir jedem der einzelnen Reflexe einen Satz paralleler Ebenen mit regelmäßigen Abständen von den Dimensionen der Lichtwellenlängen zuordnen. Die Reflexe kommen zustande durch Reflexion an diesen Ebenensätzen. Durch Interferenz zwischen den an den einzelnen Ebenen reflektierten Strahlen kommt in der bekannten Weise (Braggsche »Reflexion« an Gitterebenen) die Auswahl einer Farbe aus einem weißen Lichtstrahl von bestimmter Einfallsrichtung zustande.

Um zu zeigen, daß die oben erwähnte häufige Überlagerung der einzelnen Reflexe durch ein kontinuierliches Spektrum mit dieser Auffassung wohl verträglich ist, wird als Beispiel und Vergleich das »Echelette«-Gitter herangezogen. Auch beim Echelette-Gitter werden bekanntlich einzelne Ordnungen der kontinuierlichen Beugungsspektren an Intensität besonders stark, und tatsächlich sind im Echelette-Gitter Lamellensätze unserer Art andeutungsweise enthalten.

Zur kristallographischen Erklärung:

Bei der regelmäßigen hexagonalen Anordnung der Reflexe muß man annehmen, daß Reste irgendwelcher Art eines kristallisierten Minerals im Edelpol vorhanden oder abgebildet sind. Es kommen eine Reihe hexagonaler, rhomboedrischer und pseudohexagonaler Mineralien in Frage. Nach Struktur und Vorkommen ist von diesen der Calcit weitaus am wahrscheinlichsten.

Zunächst macht allerdings die allgemein beobachtete völlig hexagonale Anordnung der Flächenpole — denn wir müssen ja jedem Reflex einen solchen zuordnen — gewisse Schwierigkeiten.

Nun dürfen wir bei der allgemein vorhandenen Lamellierung nach der Basis vielleicht mit einer Verzwilligung nach der Basis rechnen. Daß wir dies sogar mit Sicherheit dürfen, zeigt eine Beobachtung, die an einem sehr breit lamellierten Korn gemacht werden konnte. Man konnte bei diesem zwei Lamellensysteme unterscheiden. Von diesen beiden leuchtet beim »Abspiegeln« der »Pyramidenzonen« jeweils nur das eine auf. Jedes Lamellensystem für sich gemessen ergibt dabei eine völlig rhomboedrische Anordnung. Das andere System steht dazu in Zwillingstellung nach der Basis. Die Fig. 1 zeigt, wie die Reflexe den Lamellen zuzuordnen sind.

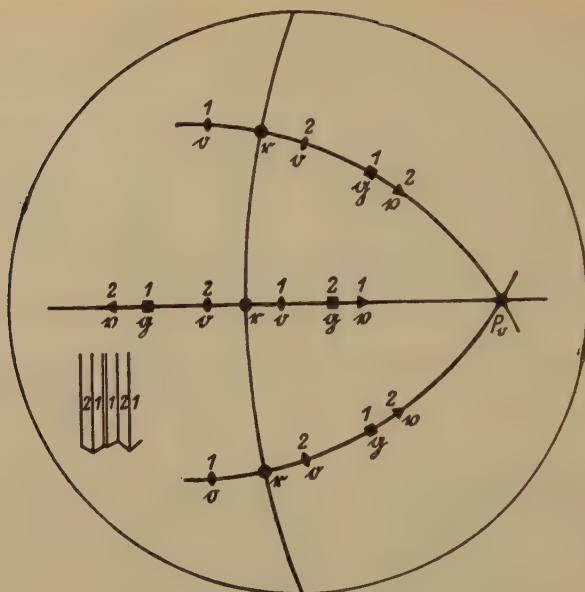


Fig. 1. Stereographische Projektion der farbigen Reflexe eines Opalleuchtkorns.
 ● r = tiefrote Reflexe (in diesen Stellungen ist die Lamellierung am deutlichsten zu erkennen). ● o = orangerote Reflexe. ■ g = grüne Reflexe. ▲ v = violette Reflexe
 P_v = orangeroter Polreflex.

Zur Erklärung des Farbenspiels müssen wir also annehmen, daß im Edelopal Reste von Calcitzwillingen sich befinden. Die einzelnen Basislamellen werden nach allen vorhandenen $\{01\bar{1}2\}$ -Flächen umgeschoben sein. Die Projektionen lassen sich dann gut deuten, wenn wir annehmen, daß die Zone der Grundrhomboederfläche die Reflexe aussendet.

Über die Natur der leuchtenden Flächen werden vielleicht einige Versuche, die geplant sind (Röntgenaufnahmen), einigen Aufschluß geben. Jedenfalls muß man damit rechnen, daß unter Umständen solche Kristallreste in Gelen gar keine große Seltenheit sind. Ich denke an die Möglichkeit ähnlicher Erscheinungen im ultraroten und ultravioletten Gebiet.

Für den Edelsteinpraktiker ist es vielleicht von Interesse zu erfahren, daß der Opal, ohne sein Feuer zu verlieren, fast bis auf Dünnschliffdicke geschliffen werden kann. Eine Kenntnis der Lage der einzelnen Reflexe würde bei sehr grobkörnigem Opal die Wahl einer geeigneten Anschlifffläche erleichtern.

Fr. Buschendorf-Clausthal: Genetische und kristallographische Betrachtungen über einige rezente Barytbildungen.

Auf dem Schwerspatgange der Grube »Silberbach« bei Stolberg im Ostharz war vor einiger Zeit etwa 10 m unter Tage ein im Gefolge jüngerer Verwerfungen entstandener Drusenraum aufgeschlossen, in dem neben kleinen

tafeligen Baryteinkristallen vorwiegend zu Fächern von maximal 45 mm Höhe, 25 mm Breite und 6 mm Dicke vereinigte Kristallgruppen vorkamen.

Die äußere Form der Fächeraggregate deutete auf eine Aneinanderlagerung von bis zu 70 dünntafeligen, nach dem Fächerzentrum zu sich verjüngender Individuen etwa der Kombination (110) (001), bzw. auch (110) (011) (004), wobei jedoch die Flächen in der Prismenzone statt normaler Entwicklung eine kontinuierliche Krümmung aufweisen.

Die *U*-Tischvermessung von Dünnschliffen parallel (001) enthüllte einen Aufbau aus partial orientierten Verwachsungen. Während die optischen Vektoren der in der Mitte befindlichen Subindividuen dicht nebeneinander an den Punkten der stereographischen Projektion liegen, wie sie in Barytschnitten parallel (001), zu erwarten sind, streuen die Vektoren der Individuen auf den Fächerflanken mit der Tendenz einer Drehung um n_α . Ein schwaches Pendeln von n_α zeigt ferner an, daß die randlichen Subindividuen zum Teil nicht in einer Ebene liegen, sondern auch in geringen Beträgen um die *b*-Achse gedreht sein können.

Die letztere Erscheinung kommt im *U*-Tischdiagramm von Schnitten senkrecht (001) der Fächerlamellen durch Streuungen des hier in der Nähe des Netzmittelpunktes austretenden Vektors n_γ zum Ausdruck, während n_α und n_β entsprechend der radialen Aufeinanderfolge der einzelnen Kristalltafeln im gleichen Sinne wandernd die Ränder besetzen.

Eine weitere Komplizierung erfährt der Aufbau der Kristallfächer durch das Auftreten eines Zonarbaues. In Schnitten senkrecht (001) ist dieser bei gekreuzten Nikols in Form von nahezu konzentrischen Streifungen zu beobachten, die sich durch geringere Doppelbrechung gegenüber den reinen Schwerspatpartien auszeichnen und ziemlich gleichmäßig durch den ganzen Fächer hindurchgehen. Meist sind diese Zonen sehr schmal, manchmal aber auch breiter. In den Schnitten parallel (001) sieht man, daß diese Zonen Ablagerungen in der Prismenzone des Baryts entsprechen. Sie schieben sich, beginnend aus kleinen Anfängen am unteren Ende des Fächers, spitzbogenförmig übereinander und gehen durch den ganzen Querschnitt hindurch, ohne sich also durch die partial orientierten Subindividuen der Ränder merklich stören zu lassen. Dabei folgen ihre Spitzen genau der Fächersymmetrieebene in einer Gratbahn, die auch als feiner Riß wahrzunehmen ist. Wie weit die optischen Verschiedenheiten der Zonen gegenüber dem Baryt auf den chemischen Stoffbestand der Kristalle zurückzuführen sind, bedarf noch weiterer Klärung.

Aus der Reihe der vielseitigen Verwachsungsformen der Barytaggregate des Drusenraumes — es kamen zum Beispiel auch röhrenartige, zum Teil hohle Stalaktiten und Stalagmiten vor — sei noch hervorgehoben, daß die vorherrschenden Fächeraggregate sowohl einzeln als auch in gegenseitiger Durchdringung zu beobachten waren und in räumlicher Wachstumsrichtung keine Auslese zeigten. Die Hauptausscheidung der Barytneubildungen vollzog sich ferner unterhalb eines durch deutliche horizontale Kristallreihen gekennzeichneten Niveau des Drusenraumes, dem jeweilig etwas schwankenden Oberflächenspiegel des in der Höhlung sich sammelnden Wassers entsprechend.

Die Tatsache, daß noch zur Zeit der Besichtigung des Drusenraumes der Absatz feinkristalliner Barytmassen aus Tropfwässern in statu nascendi beobachtet werden konnte, beweist, daß in den besprochenen Barytkristallen

sehr jugendliche bis rezente Bildungen aus deszendenden Wässern vorliegen. Weiter kann auf Grund des geologischen Befundes als sicher hingenommen werden, daß die Hauptmenge der Kristalle unter dem Wasserspiegel in stagnierendem Wasser entstand. Als Bildungsdruck muß der Atmosphärendruck angenommen werden. Aus der Analyse der im Drusenraum aufgefangenen Tropfwässer und stagnierender Wässer aus einem in der Nähe befindlichen Gesenk, die beide etwa 41°C Temperatur zeigten, geht hervor, daß die Tropfwässer *Ba*-reicher sind als die Wässer aus dem Gesenk. Die höhere Löslichkeit des Bariums ist hier vom höheren Kohlensäuregehalt bedingt. Abgabe wohl namentlich der freien Kohlensäure hat das Ausfallen von *Ba* als BaSO_4 und den Niederschlag von *Ca* zum Teil als schwach dolomitisches *Ca*-Karbonat, zum Teil wohl auch als Gips zur Folge. *Fe* dürfte als Eisenhydroxyd in Form von Brauneisen gefällt werden.

Ausführlichere Angaben werden demnächst im Neuen Jahrbuch für Mineralogie usw. erscheinen.

W. Kunitz-Halle (Saale): Die Mineralsukzessionen im pneumatolytisch-hydrothermalen Gebiet.

In gleicher Weise wie die Titan- und Zirkonminerale (Diese Zeitschr. 1929, Vortr.-Ref.) oder die Bormineralien (Chemie der Erde 1929, S. 244) lassen sich auch die Lithium- und Berylliumminerale, wie der Vortragende an Hand von Tabellen zeigen konnte, zu genetischen Reihen anordnen, die enge Beziehungen zum Chemismus der Gesteine erkennen lassen. Hierbei ergab sich, daß die Phosphate dieser Elemente im allgemeinen später als die Silikate zur Kristallisation kommen. Weitere Studien der Bildungsreihen der Mangan- und Calciumminerale lieferten eine Bestätigung der Resultate. In den Pegmatiten von Epprechtsstein und Maine erfolgt die Ausscheidung der Hauptmenge des Apatits und der übrigen Phosphate etwa an der Grenze von pneumatolytisch-hydrothermal. In das pneumatolytische Stadium fällt nach den Untersuchungen von Brush-Dana, Müllbaur sowie eigenen Beobachtungen auch die Altersstellung der Phosphatpegmatite von Brancheville, Hagendorf, Limoges; die häufige Vergesellschaftung von Triplit, Triploidit, Eosphorit und anderen Phosphaten mit Chlorit, feinschuppigem Muskovit deutet teilweise auf ein noch späteres Alter; es sei darauf hingewiesen, daß auf hydrothermale Wege neuerdings auch der Beryll, der mit Phosphaten oft zusammen vorkommt, synthetisch gewonnen ist. Damit ergibt sich für die Bildungsabfolgen im pegmatitisch-pneumatolytisch-hydrothermalen Gebiet in großen Zügen das Bild einer weitgehenden fraktionierten Destillation nach den Flüchtigkeitsgraden der sauren Bestandteile: in den sauren Granitpegmatiten kommen zuerst vorwiegend Silikate zur Ausscheidung, es folgen die Phosphate und zuletzt kristallisieren Carbonate, Sulfide, auch Fluoride aus. Die fraktionierte Destillation und Kristallisation ist bei den Phosphaten so weitgehend, daß im tiefhydrothermalen Gebiet kaum noch Phosphate zur Abscheidung kommen; ihre Zahl und Menge nimmt erst wieder im Verwitterungsstadium zu, wo die Phosphorsäure selbst die geringsten Mengen der Metallbasen zu basischen Phosphaten bindet.

Weitaus der größte Teil der Phosphorsäure ist frühzeitig aus dem Silikatschmelzfluß (Magma) ausgeschieden. Die Menge des ausgeschiedenen Apatits richtet sich zwar im wesentlichen nach den Kalkkonzentrationen der Gesteine;

doch zeigt sich auch hier deutlich die Verdrängung der Phosphorsäure durch die schwerer flüchtige Kieselsäure, indem mit zunehmender Azidität der Gesteine der Apatitgehalt abnimmt, dafür eine Anreicherung der Phosphorsäure in den Restschmelzen erfolgt.

C. H. Edelman-Amsterdam: Mineralogische Untersuchungen von Sedimentgesteinen.

In seinem Buche Gesteins- und Mineralprovinzen hat Niggli sich die Aufgabe gestellt, alle Gesteinsgruppen, also auch die Sedimente, regional zu behandeln und seine Definition »Petrographische Provinz« ist ohne weiteres auf den Begriff »Sediment-Petrographische Provinz« anwendbar. Die bei ihrer Entstehung einer geologischen Einheit angehörigen Sedimentgesteine bilden eine sedimentpetrographische Provinz.

Die paläontologisch-fazielle Untersuchung der Sedimente muß in der Unterscheidung einer sedimentpetrographischen Provinz eine wichtige Rolle spielen; man wird aber der petrographischen Anschauungsweise nicht entbehren können, schon darum nicht, weil zum Beispiel im Falle klastischer Gesteine die Frage nach der Genese des detritischen Materials nicht unberührt gelassen werden kann.

Wenn man also Sedimente regional betrachten will, so stellt man sich zu gleicher Zeit die Aufgabe, die Gesteine im großen Ausmaß petrographisch zu untersuchen.

Zu den petrographischen Methoden gehört auch die in Deutschland noch wenig beachtete mineralogische Untersuchung, welche in den letzten Jahren sogar praktische Anwendung gefunden hat bei den großen Erdöluntersuchungen, welche jetzt schon eine ziemliche Anzahl Mitarbeiter in dieser Hinsicht haben.

Schwere Mineralien sind bekanntlich die Mineralien, deren spezifisches Gewicht über dem von Bromoform liegt (2,90). Quantitativ sind sie meistens unbedeutend und darum nur dann gut zu studieren, wenn man sie mittels schwerer Lösungen von der Hauptmasse trennt.

Diese akzessorischen Bestandteile der Sedimente sind bis jetzt ziemlich vernachlässigt worden; kein Petrograph beschreibt ein Eruptivgestein, ohne die akzessorischen Mineralien zu nennen; bis jetzt bilden Beschreibungen von Sedimenten, wobei die Aufmerksamkeit auf die akzessorischen Mineralien gelenkt worden ist, Ausnahmen.

Die schweren Mineralien bringen ein immer variierendes Element in die sonst etwas monotonen klastischen Gesteine.

Die am meisten verbreiteten schweren Mineralien sind die opaken. Sie sind im normalen Polarisationsmikroskop nicht eingehend zu studieren; Magnetit, Ilmenit, Pyrit werden leicht genug erkannt. Die Untersuchung in polierten Präparaten ergibt Verschiedenheiten, welche sich aber nicht ausnützen lassen, bevor als Vergleichsmaterial nicht auch die opaken Mineralien der Ursprungsgesteine chalkographisch eingehend untersucht worden sind.

Die nächst wichtigsten Komponenten lassen sich schon nicht mehr allgemein zusammenfassen; in vielen Fällen sind es Zirkon oder Turmalin, in anderen Fällen, wo viel vulkanisches Material in den Detritus eingespült ist, können Hornblende, Augit und Hypersthen eine große Rolle spielen. Auch Granat, Epidot, Staurolith, Disthen, Chloritoit und von den Titanmineralien Rutil und

Titanit spielen gelegentlich eine Hauptrolle. Dieselben Mineralien sind natürlich mit vielen anderen öfters in anderen Typen als seltenere Komponenten vertreten; in dieser Weise entsteht das immer wieder variierende Bild, das Präparate von Gesteinen aus verschiedenen Gebieten unter dem Mikroskop zeigen.

Als Beispiele wurden demonstriert Präparate von Gesteinen aus nachfolgenden Erdölgebieten:

Normale (nach Cayeux banale) Typen mit Zirkon, Turmalin, Granat von Sumatra, Java und Borneo;

Staurolith-Titanitreiches Gestein von Java;

Hypersthen-Hornblendereiches Gestein von Borneo;

Granatreiches und Zirkonreiches Gestein von Argentinien;

Titanitreiches und Epidotreiches Gestein von Mexiko;

Granat-Rutilreiches und Staurolith-Rutilreiches Gestein von Ägypten;

und zuletzt noch einige komplizierte Beispiele aus dem holländischen Alt- und Jungtertiär.

Der Ausgangspunkt der bis jetzt ausgeführten Untersuchungen war meistens rein opportunistischer Natur. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die Verbreitung der schweren Mineralien logisch vor sich geht und bestimmten, wenn auch noch wenig bekannten Grundsätzen unterliegt.

Wichtig ist die Frage des Zusammenhangs zwischen quantitativer Zusammensetzung und Fazies. Über diesen Punkt ist noch sehr wenig veröffentlicht worden; es sind die Form und das spezifische Gewicht der Mineralien, welche Unterschiede in der Zusammensetzung verschiedenkörniger, aber sonst einheitlicher Gesteine verursachen.

Den hervorragenden Einfluß auf die Zusammensetzung haben natürlich die Eigenschaften des Detritus und vertikale Unterschiede in der Zusammensetzung werden von Änderungen im Detritus bestimmt. Meeresströmungen, Flußverlegungen, fortschreitende Erosion und Transgressionsbedeckung spielen die Hauptrolle.

Der Einfluß von Meeresströmungen und Flußverlegungen ist klar und kann eine Änderung des Ursprungsgebietes verursachen; fortschreitende Erosion verursacht im allgemeinen eine Bereicherung in der Zusammensetzung von Alt nach Jung. Transgressionen verkleinern das Ursprungsgebiet und introduzieren eine verarmende Tendenz.

Die Resultate, welche man mit diesen Untersuchungen erreichen kann, lassen sich wie folgt gliedern:

- a) Detail-stratigraphisch. Der Ausgangspunkt aller technischen Untersuchungen;
- b) geologisch-paläogeographisch;
- c) mineralogisch und petrographisch.

Von Bedeutung ist weiter die Wechselwirkung zwischen Normal- und Sedimentpetrographie, zum Beispiel insoweit letztere die genaue Kenntnis der Bestandteile der Ursprungsgesteine braucht und somit ihre Untersuchung fördert.

Die größte Schwierigkeit, welche die praktische Anwendung jetzt noch kennt, ist wohl, daß die Tradition erstklassiger Anwendungen noch so spärlich ist. Die sehr vielen Probleme, welche sich bei dieser Sedimentmineralogie zeigen, bleiben von den praktisch tätigen, meistens sehr stark beanspruchten Sedimentpetrographen gewöhnlich unberührt.

Es ist daher zu hoffen, daß viele Petrographen, auch in Deutschland, in nächster Zukunft ihre Aufmerksamkeit mit auf die Sedimente lenken werden und dadurch die vielen ungeklärten Phänomene bald der Lösung näher bringen werden.

F. Bernauer-Berlin-Charlottenburg: Vulkankundliches von den Liparischen Inseln.

1. Zur Kenntnis der periodischen Ausbrüche des Stromboli.

Am 3. und 4. April 1930 enthielt das Kraterfeld etwa ein Dutzend Ausbruchsstellen mit Durchmessern von 4 und 50 m und zeigte folgende Arten von Tätigkeit:

I. Gleichmäßig anhaltende Dampfausströmungen:

II. periodische Ausbrüche;

a) unmittelbar aus dem an die Oberfläche tretenden flüssigen Magma

1. aus kleinen Öffnungen austretende schwache, sehr regelmäßig wiederkehrende Auspuffungen mit oder ohne Schlackenförderung (3 Stellen),

2. aus einem größeren Schlot (etwa 25 m Durchmesser) mit wechselnden Zwischenzeiten (2—15 Minuten) bis 180 m ansteigende Ausbrüche zähflüssiger Schlacken unter sehr geringer Dampfbildung (2 Stellen);

b) durch eine Aschen- und Schlackendecke hindurch, unter Entwicklung einer mächtigen schwarzen Wolke und Auswurf auch nichtglühender Wurfstücke, sonst ähnlich II a 2. Kraterdurchmesser etwa 50 m.

Fall II a 1 war sehr gut zu beobachten an einem 15 m hohen steilen Schweißschlackenkegel mit seitlicher Öffnung von 3 m Durchmesser. Der Schmelzfluß war etwa 4 m unter der Mündung sichtbar. Viertelstunden hindurch kamen, unabhängig von den Nachbarkratern, mit etwa 4,8 Sekunden Zwischenzeit Auspuffe zustande, welche oft auch zähflüssige Schlacken bis 20 m hoch schleuderten unter Bildung von schwachem Dampf, der oft in Ringen ausgepufft wurde. Häufig wurde die Wolke, nachdem sie in $\sim \frac{1}{10}$ Sekunde 4 m Höhe über der Mündung erreicht hatte, ebenso schnell wieder zurückgesaugt. Diesen Rückschlag kennt man auch von Schlagwetterexplosionen; er wurde in Versuchen nachgeahmt mit Luft-Leuchtgasgemischen, welche in Gummiblasen zur Explosion gebracht wurden, und er entsteht hier im wesentlichen durch die rasche Kühlung der Verbrennungsgase. Ein Zersprengen von Gummiblasen durch Steigerung des Innendrucks allein zeigt keine derartige Wirkung, obwohl der Druck in beiden Fällen ähnliche Höhe erreichte. Das spricht für das Auftreten echter Explosionen auch beim Stromboli.

Auch der Rhythmus wird verständlich, wenn wir bloß ein gleichmäßiges Ausströmen etwa von H im Krater annehmen. Er wird durch das Magma gezündet, sobald sich genügend Luft damit gemischt hat, die Flamme erstickt aber sofort wieder in ihren eigenen Verbrennungsprodukten. Dies wiederholt sich periodisch und läßt sich leicht im Versuch nachahmen.

2. Beobachtungen an Brotkrustenbomben:

Die Andesitbomben von Vulcano zeigen meist bimsartigen Kern und eine halbglasige Rinde. In der Rinde, die durch das Zusammensintern der äußeren, ursprünglich ebenfalls blasigen Teile entstanden ist, erscheinen infolge Aufblähung von innen die bekannten Brotkrustenrisse, mit verglasten Reißflächen, daneben aber auch etwas später durch scherende Bewegungen entstandene Risse. Diese zeigen häufig auf ihren Wandungen Systeme von zahlreichen hell erscheinenden, nach dem Innern der Bombe zu stufenartig vorspringenden Wülsten parallel zum Umriß der Auswürflinge. Es läßt sich zeigen, daß sie erst während der Erstarrung der Bombe entstanden sind. Sie sind wahrscheinlich nur Schnitte von ausgezeichneten Flächen, welche die äußeren Teile der Bomben konzentrisch-schalig durchziehen, die aber im allgemeinen nur an relativ spät entstehenden Rissen in Erscheinung treten. Es handelt sich wohl um Abscheidung von Bläschen bei der teilweisen Kristallisation der sonst glasigen Grundmasse, welche infolge von Überschreitungserscheinungen sich periodisch wiederholt. An den Reißflächen können diese Bläschen wegen der Druckverminderung zu sichtbarer Größe anschwellen. Analoges zeigen organische Stoffe. In großem Maßstab sind durch Reck ähnliche Beobachtungen an einer Quellsuppe auf Santorin angestellt worden.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Kristallstruktur des *p*-Nitrostilbens.

Von **Eduard Hertel** und **Georg H. Römer** in Bonn.

(Mit 4 Textfigur.)

J. Hengstenberg und H. Mark¹⁾ teilten vor kurzem eine röntgenographische Untersuchung des Stilbens $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$ mit, die zum Ergebnis hatte, daß dieser Körper der Raumgruppe C_{2h}^5 angehört und sein vier Moleküle enthaltender Elementarkörper die Abmessungen $a = 12,42 \text{ \AA}$, $b = 5,73 \text{ \AA}$, $c = 16,0 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ$ hat. Nach der von den Autoren angegebenen Interpretation fällt die Moleküllängsrichtung mit der kristallographischen a -Achse zusammen, im Abstand $a = 12,42 \text{ \AA}$ folgen Moleküle in identischer Lage einander. Im Hinblick auf diese Feststellung schien es uns von Interesse, den Kristallbau des *p*-Nitrostilbens zu untersuchen. Ein spezielles Interesse hatte es noch für uns, Anhaltspunkte über die Raumbeanspruchung der ein Wasserstoffatom substituierenden Nitrogruppe zu erhalten, die in anderen Arbeiten des einen²⁾ von uns eine wesentliche Rolle spielt. Wir sehen die b -Richtung mit der Identitätsperiode $28,3 \text{ \AA}$ als diejenige an, die der Längsrichtung des Moleküls entspricht, und in der zwei Moleküle in nicht-identischer Lage einander folgen. Die Raumbeanspruchung in dieser Richtung beträgt demnach $14,15 \text{ \AA}$. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe bedingt also eine Verlängerung des Moleküls um $14,15 - 12,42 = 1,73 \text{ \AA}$.

p-Nitrostilben wurde nach der von P. Pfeiffer³⁾ angegebenen Methode dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert (Schmelzpunkt 155° , spez. Gew. $1,293$, M. G. 225). Aus alkoholischer Lösung wurden nadelförmige, gelbliche, durchsichtige Nadeln gezüchtet. Diese gehören dem rhombischen System an. Schichtliniendiagramme nach der Methode von Polanyi mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen ergaben als Abmessungen des Elementarkörpers die Werte:

$$J_a = 7,94 \text{ \AA}; \quad J_b = 28,3 \text{ \AA}; \quad J_c = 10,22 \text{ \AA}.$$

Die Zahl der Moleküle vom Formelgewicht $C_{14}H_{11}NO_2$ ist:

$$Z = \frac{7,94 \cdot 28,3 \cdot 10,22 \cdot 1,293}{225 \cdot 1,65} = 8.$$

Weissenberg-Diagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen führen zur Aufstellung folgender Interferenzschemata:

1) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Krist. **79**, 283. 1929. 2) E. Hertel, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 488. 1930. 3) P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, I. 1109.

Weissenberg-Diagramm a -Achse Äquator.

Endflächen ($0k0$)	040	060	080	0100	0120	0160	
Endflächen ($00l$)	002	004		008			
Prismen ($0kl$)	024	044	064	084	0104	0124	0164
		042				0122	
		043	063				
	024		064	084			
		045		085			

Systematische Auslöschungen: $0k0$ löscht aus, wenn k ungerade,
 $00l$ löscht aus, wenn l ungerade,
 $0kl$ löscht aus, wenn k ungerade.

Weissenberg-Diagramm b -Achse Äquator.

Endflächen ($h00$)	200						
Prismen ($h0l$)	404	204	304				
	402	202	302	402			
	403		304				

Systematische Auslöschungen: $h00$ löscht aus, wenn h ungerade.

Weissenberg-Diagramm c -Achse Äquator.

Endflächen ($h00$)	200	400					
Endflächen ($0k0$)	040	060	080	0100	0120	0140	0160
Prismen	240	220	230	240	250	280	290
	440	420					
	640						

Systematische Auslöschungen: $h00$ löscht aus, wenn h ungerade,
 $0k0$ löscht aus, wenn k ungerade,
 $hk0$ löscht aus, wenn h ungerade.

Die Gesamtheit der nachgewiesenen systematischen Auslöschungen läßt sich aus folgendem Gesetz ableiten:

$00l$ löscht aus, wenn l ungerade ist,
 $hk0$ löscht aus, wenn h ungerade ist,
 $0kl$ löscht aus, wenn k ungerade ist.

Sind diese Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt, so kommen dem Feinbau folgende Symmetrieeigenschaften zu:

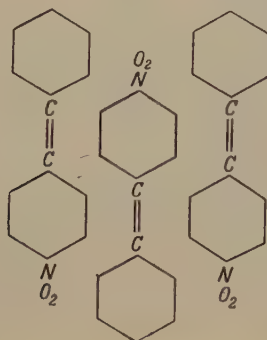
parallel (100) Gleitspiegelebenen Gleitkomponente $\frac{b}{2}$ durch $\frac{1}{4}00$, $\frac{3}{4}00$,
parallel (001) Gleitspiegelebenen Gleitkomponente $\frac{a}{2}$ durch 000 , $00\frac{1}{2}$.
parallel [010] Helicodigryren durch 000 , $\frac{1}{2}00$, $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$.

Das Kristallgitter kann also der Raumgruppe C_{2v}^5 angehören. Diese verlangt vier Inseln der Eigensymmetrie C_4 : Zwei Moleküle müßten sich zu einem symmetrieloosen Gebilde zusammenschließen.

Es bleibt aber noch die Möglichkeit, daß der Kristall der holodrischen Klasse angehört, und sein Feinbau die Symmetrie der Raumgruppe V_h^{11} besitzt.

Die Abmessungen des Elementarkörpers lassen erkennen, daß in Richtung $[010]$ zwei Moleküle *p*-Nitrostilben ihrer Länge nach in nichtidentischer Lage einander folgen.

$J_a = 7,94 \text{ \AA}$ sehen wir als den Abstand identischer Ringebenen an, und $J_c = 10,22 \text{ \AA}$ läßt sich erklären, wenn man sich die Moleküle in Richtung $[001]$ ineinander geschachtelt denkt etwa im Sinne des Schemas:



Oktober 1930.

Phys.-chem. Abtlg. des Chemischen Instituts
der Universität Bonn.

Eingegangen den 30. Okt. 1930.

Über die Symmetrie der Kristalle von Kaliumdichromat.

Von A. Schubnikow in Leningrad.

(Mit 6 Textfiguren.)

Es wurde von mir im Jahre 1911¹⁾ festgestellt, daß die Kristalle $K_2Cr_2O_7$, die sich bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck aus wässrigen Lösungen bilden, der triklin asymmetrischen Klasse angehören. Von dieser Tatsache ausgehend konnte man erwarten, daß die Kristalle von $K_2Cr_2O_7$ sich piezoelektrisch verhalten würden. Die Experimente von S. B. Elings und P. Terpstra²⁾ bestätigen jedoch diese Erwartung nicht. Das negative Resultat einer neuen Untersuchung von P. L. Stedehouder und P. Terpstra³⁾, die die Absicht hatten, meine Versuche zu präzisieren, gab ihnen Gründe, meine oben erwähnte Behauptung zu bestreiten.

Ich glaube, daß keine Diskussion über die Symmetrie der Kristalle von $K_2Cr_2O_7$ hätte stattfinden können, wenn ich schon damals Photobilder der von mir gezüchteten Kristalle meiner Arbeit beigelegt hätte. Glücklicherweise sind viele von diesen Kristallen, leider nicht alle, bis heute fast ohne Beschädigung

1) A. Schubnikow, Z. Krist. **50**, 20. 1911. 2) S. B. Elings und P. Terpstra, Z. Krist. **67**, 279. 1928. 3) P. L. Stedehouder u. P. Terpstra, Physica **10**, 113. 1930.

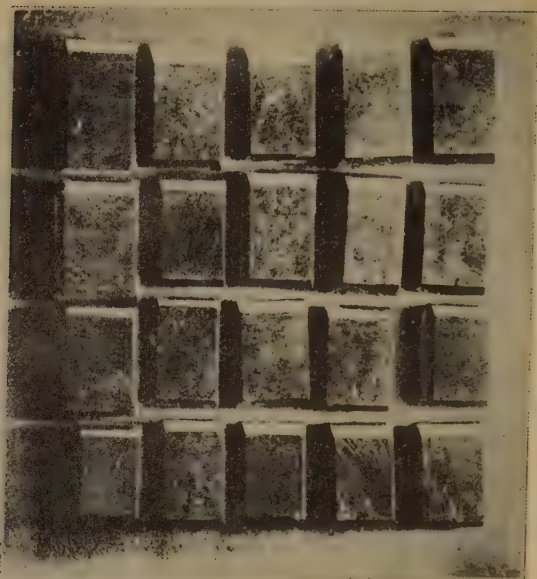


Fig. 1. Die Flächen (001) (große); die Flächen (012) (weiße).

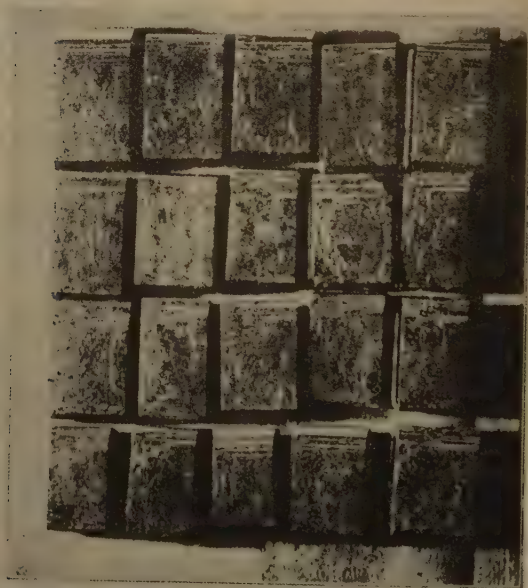


Fig. 2. Die Flächen (004) (große); die Flächen (012) (weiße).

erhalten geblieben, so daß ich jetzt die unerwünschten Resultate meiner Unterlassung einigermaßen beseitigen kann.

Auf Fig. 4 und 2 sind alle Kristalle dargestellt, die von meinem Versuche nach der Methode des ruhenden Kristallisiergefäßes erhalten geblieben sind. Die Kristalle der Fig. 4 sind mit den Flächen $(004)^1$ nach oben, diejenigen

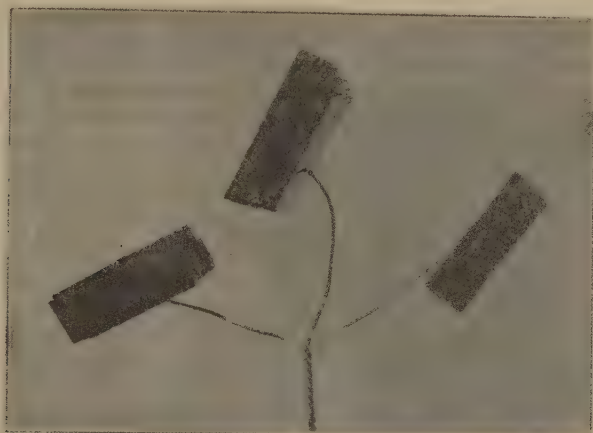


Fig. 3. Drei gleichzeitig im rotierenden Gefäße gezüchteten Kristalle.

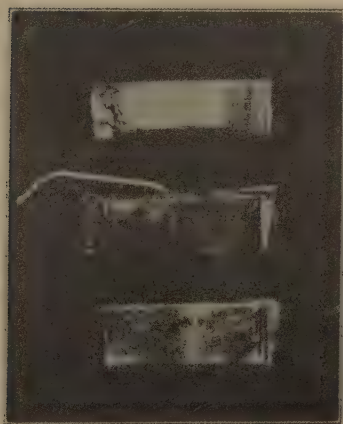


Fig. 4. Die Flächen (004) .

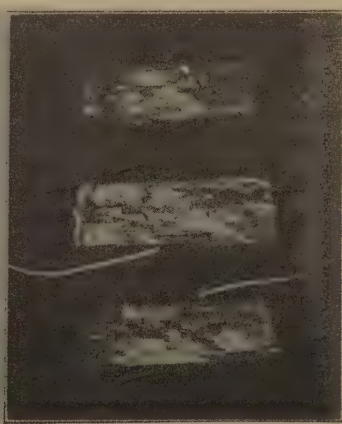


Fig. 5. Die Flächen $(00\bar{4})$.

4) Wir geben hier die Tabelle der Flächenindizes von $K_2Cr_2O_7$ in unserer (I) und in der allgemein üblichen (II) Aufstellung:

I	II	I	II
(004)	(040)	(040)	$(00\bar{4})$
(012)	$(02\bar{1})$	$(0\bar{1}4)$	(014)

der Fig. 2 nach unten orientiert, was der Lage entspricht, welche die Kristalle auch während des Wachsens hatten. Alle vierzig Kristalle wurden gleichzeitig in einem und demselben Kristallisiergefäß gezüchtet. Gehörte das Kaliumdichromat der triklin pinakoidalen Klasse an, so würden die Kristalle der einen Gruppe den Kristallen der anderen Gruppe spiegelbildlich gleich sein. In Wirklichkeit sehen wir klar, daß die Makrostrukturen der Flächen (001) und $(00\bar{1})$ ganz verschieden sind. Die Flächen (001) sind glatt, die Flächen $(00\bar{1})$ dagegen rau, undurchsichtig und mit zahlreichen Rissen in zwei Richtungen



Fig. 6. Die Flächen $(00\bar{1})$, (010) , (012) , (001) , (011) , $(0\bar{1}0)$ (von links nach dem Uhrzeiger).

schräffelt. Die Flächen (012) sind genügend groß und sehr gut ausgebildet. Die Flächen $(0\bar{1}\bar{2})$ sind schmal und treppenartig. Auf Fig. 3, 4, 5 und 6 sind in verschiedenen Lagen drei Kristalle abgebildet, die gleichzeitig in einem um eine horizontale Achse rotierenden Kristallisiergefäß gewachsen waren. Fig. 3 zeigt, wie die Kristalle mit Hilfe dreier Drähte für den Versuch montiert waren. Vor dem Photographieren wurden diese Drähte zwecks besserer Fokussierung in geeigneter Weise zurechtgebogen. Fig. 4 und 5 zeigen das Aussehen der Kristalle von der Seite der Flächen (001) und $(00\bar{1})$. Der Unterschied in der Struktur und der Größe der beiden Flächen tritt hier noch besser hervor. Auf der Fig. 6 sind die Kristalle von der Seite der Flächen (100) aufgenommen. Besäße das Kaliumdichromat ein Symmetriezentrum, so müßten die Kristalle der Fig. 6 für jede Fläche (hkl) eine gleiche parallele Fläche $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ haben. In der Tat ist es nicht so: die Flächen $(00\bar{1})$ sind größer als die Flächen (001) ; die Flächen (012) und (011) haben keine Antipoden.

Aus allen beschriebenen Figuren folgt mit Evidenz, daß die Kristalle von Kaliumdichromat der triklin pedionalen Klasse zugehören.

P. L. Stedehouder und P. Terpstra konnten kein positives Resultat erhalten, weil sie hauptsächlich die »schönsten und klarsten« Kristalle in Betracht nahmen; die äußere Symmetrie der Kristalle erweist sich jedoch am besten¹⁾ bei rascher Kristallisation, also oft an schlechten und undurchsichtigen Kristallen. Die Frage, ob Kaliumdichromat wirklich piezoelektrisch ist, muß jetzt ein besonderes Interesse haben, und geeignete Kontrollversuche müssen gemacht werden.

Mineralogisches Museum d. Akad. d. Wiss.,
Leningrad.

Eingegangen den 13. Oktober 1930.

1) A. Schubnikow, Z. Krist. 54, 267. 1914.

vereinigt, was den Vorteil hat Zusammengehöriges dem Auge als Zusammengefaßtes vorzuführen. Dabei sind allotrope Elemente, soweit ihre Allotropie röntgenographisch erwiesen ist, mehrfach umrahmt und beziehen sich dann die inneren Umrahmungen auf die Strukturen von $Cr-\beta$, $Mn-\gamma$ (die innerste Umrahmung), $Mn-\beta$ (die mittlere Umrahmung), $Fe-\alpha$ und β und δ , $Co-\beta$, $Tl-\alpha$, C als Graphit, $Sn-\beta$, P in der weißen Modifikation und $Ce-\alpha$. Die äußere Umrahmung aber kennzeichnet bei Cr , Mn und Sn die Strukturen ihrer α -Modifikationen, bei Tl und Ce diejenigen ihrer β -Modifikationen, bei Fe diejenigen der γ -Modifikation, bei Co diejenigen der α - und γ -Modifikationen, bei C diejenigen des Diamanten und bei P diejenige der schwarzen Modifikation. Im allgemeinen diene als Unterlage zur Anfertigung der Tabelle der »Strukturbericht 1913—1926« von P. P. Ewald und C. Hermann¹⁾ jedoch entstammen anderen Quellen die Angaben für Ne ²⁾, Kr ³⁾, Xe ⁴⁾, Rb ⁵⁾, Cs ⁵⁾, Sr ^{5 6)}, Ba ^{6 7)}, Nb ⁸⁾, Re ⁹⁾, Co ¹⁰⁾, Hg ¹¹⁾, Tl ¹²⁾, N ¹³⁾, P (weiße Modifikation)¹⁴⁾, O ¹⁵⁾, J ¹⁶⁾ und für Er ¹⁷⁾.

3. Ein Blick auf die Tabelle genügt zur Erschließung der vorkommenden Bereiche gleicher Struktur. Während bei Zugrundelegung des kurzperiodischen Systems die Bereiche gleichstrukturiger Elemente sich nur aus übereinanderstehenden Elementen bilden, enthalten Bereiche gleicher Struktur bei Zugrundelegung des langperiodischen Systems sowohl über- wie nebeneinanderstehende Elemente. In die Bereiche gleicher Struktur fallen mithin nicht nur Nachbarelemente derselben Gruppe, sondern es werden auch Elemente benachbarter Gruppen herangezogen. Auch fällt ins Auge, daß die verwickelteren Strukturen in die 3. bis 7. Gruppe der rechten Hälfte des periodischen Systems fallen, in allen übrigen Gruppen aber, mit alleiniger Ausnahme des Mangans, nur einfache Strukturen auftreten. Desgleichen ergibt sich, daß in der 3. bis 7. Gruppe der rechten Hälfte auf 18 Elemente 13 unterschiedliche Strukturen entfallen, in allen übrigen Gruppen aber auf 43 Elemente nur 7 und wofern man in der Reihe dieser 43 Elemente von Quecksilber und Mangan absieht, entfallen auf die übrigen 41 Elemente nur noch drei verschiedenartige Strukturtypen.

Physikalisches Institut

Universität Tartu (Estland), 8. Dez. 1930.

Eingegangen am 12. Dez. 1930.

- 4) Herausgegeben im Anschluß an die Z. Krist. 2) J. de Smedt, W. H. Keesom und H. H. Mooy, Comm. Leiden, Nr. 203, 43. 3) W. H. Keesom und H. H. Mooy, sowie G. Natta u. A. G. Nasini, Nature **125**, 889. 1930. 4) G. Natta u. A. G. Nasini, Nature **125**, 457. 1930. 5) F. Simon u. E. Vohsen, Z. physikal. Ch. **133**, 186—187. 1928. 6) Fritz Ebert und Hellmuth Hartmann, Z. anorg. Ch. **179**, 420. 1929. 7) A. J. King und G. L. Clark, J. Am. chem. Soc. **51**, 1710. 1929. 8) Karl Miesel, Z. anorg. Ch. **190**, 240. 1930. 9) V. M. Goldschmidt, Z. physikal. Ch. (B. **2**, 244. 1929. 10) Sterling B. Hendricks, M. E. Jefferson und J. F. Shultz, Z. Krist. **73**, 380. 1930. 11) M. Wolf, Z. Physik **53**, 78. 1929. 12) Sinkiti Sekito, Z. Krist. **74**, 204. 1930. 13) L. Vegard, Z. Physik **58**, 503. 1929. — J. de Smedt, W. H. Keesom und H. H. Mooy, Comm. Leiden, Nr. 202, 7. 14) G. Natta und L. Passerini, Nature **125**, 708. 1930. 15) J. C. McLennan, und J. O. Wilhelm, Phil. Mag. **3**, 389. 1927. 16) Preston M. Harris, Edward Mack Jr. und F. C. Blake, J. Am. chem. Soc. **50**, 1599—1600. 1928. 17) J. C. McLennan und R. J. Monkman, Trans. Roy. Soc. Canada **23**, 255 bis 267. 1929. — Zitiert nach Chem. Ztrblt. **1930**, I, 2544.

Zu P. Niggli's Turmalinformel in seiner Arbeit »Stereochemie der Kristallverbindungen III«¹⁾.

Von F. Machatschki in Tübingen.

In seiner kürzlich erschienenen Arbeit »Stereochemie der Kristallverbindungen III« schreibt Herr Niggli, ich hätte bei der Aufstellung meiner Turmalinformel (OH) und F nicht berücksichtigen können, und es sei daher zweifelhaft, ob die genannte Formel in bezug auf die Zahl der O -Atome richtig sei. Dem habe ich folgendes entgegenzuhalten:

Ich habe mich bemüht, den Gehalt an F und OH in der mir zweckmäßig erscheinenden Weise zu berücksichtigen und die Frage des Gehaltes an OH und F in der betreffenden Mitteilung²⁾ (S. 222) besonders besprochen. Ich kam zu dem Schlusse, daß jenen Turmalinalysen, die ich für die exaktesten halte und welche an zweifellos einwandfreiem Material ausgeführt wurden, ferner der Größe der Elementarzelle pro Formeleinheit eine Zahl $(O + OH + F) = 34$ am besten entspricht. Als mögliche Grenzen für diese Zahl könnte ich 30 oder 32 zugeben. Ersteres wäre möglich, wenn in den zum Vorbilde genommenen Analysen ein Teil des Wassers dem Kristall als solchem selbst fremd wäre oder auf teilweise sekundäre Umwandlung zurückzuführen wäre, letzteres wenn die Angaben für den Wasser- und Fluorgehalt durchschnittlich stark zu niedrig gehalten wären. Meine Auffassung gelte ferner dahin, daß in den Idealturmalinen das Verhältnis $O : (OH + F)$ ein gegebenes ist, daß es aber schwierig ist, ohne volle Strukturbestimmung³⁾ dieses Verhältnis genau festzulegen, da anzunehmen ist, daß durch einen teilweisen Ersatz von OH und F durch O , bzw. umgekehrt, dieses Idealverhältnis in Praxis merklich abgeändert sein kann (siehe aber darüber den unten gemachten Vorschlag!). Man kann wohl kaum feststellen, welche Turmalinalysen den Idealverhältnissen am nächsten kommen. Daher zog ich es vor, O mit $OH + F$ vorläufig zusammenzulegen.

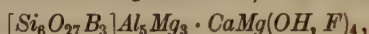
Die von P. Niggli an der im Titel genannten Stelle (S. 513) als möglich angenommene einfachste Turmalinformel⁴⁾ scheint mir aus mancherlei Gründen nicht in Betracht zu kommen. Das Verhältnis $(Ca + Na) : (Al + Mg + Fe + Ti \text{ usw.})$, also von Bausteinen, die sich in Kristallen erfahrungsgemäß nicht zu ersetzen pflegen, wie z. B. J. Jakob in seinen Arbeiten über die Zusammensetzung der Glimmer gezeigt hat, ist in den Turmalinen derart konstant, daß es allein schon die Annahme einer größeren Formeleinheit rechtfertigt. Auch dürften begründbare Bedenken gegen die Annahme eines sehr gleichmäßigen Ersatzes von Bor und Silicium durch Aluminium im Turmalin vorliegen, welche Annahme sich aus der kleinen von Niggli vorgeschlagenen Turmalinformel mit Notwendigkeit ergibt⁵⁾. Ganz allgemein besehen scheint das Verhältnis $B : Si$ in Borosilikaten zu konstant zu sein, als daß man derartig weitgehende Vertretungen in Betracht ziehen könnte. Man kann an-

1) Z. Krist. 75, 502—524. 1930. 2) Z. Krist. 70, 244—233. 1930. 3) Angesichts der großen Zahl von Freiheitsgraden dürfte gegenwärtig dieses Ziel nur auf dem von L. Pauling mehrfach mit Erfolg beschrittenen Wege zu erreichen sein, unter Verwertung bei anderen Silikaten gefundener Gesetzmäßigkeiten plausible Strukturbilder aufzubauen und diese an den Intensitäten zu prüfen. 4) Auf den bei

flüchtigem Lesen störenden Druckfehler »($Si_2O_3B_2$) \bar{R}_7 « statt »(Si_2O_3B) \bar{R}_7 « sei aufmerksam gemacht. 5) Nach Niggli wäre $(Si + B) : O = 3 : 9$, in den analysierten Turmalinen ist dieses Verhältnis immer sehr nahe 9 : 34 (eventuell 9 : 30 oder 9 : 32).

gesichts des umfangreichen Analysenmaterials doch nicht annehmen, daß das Bild der chemischen Zusammensetzung der Turmaline infolge von mehr oder weniger bewußtem Hinstreben nach einer valenzchemischen Formel im früheren Sinne in den Analysenergebnissen, aus denen sich die später von mir dargelegten Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, schlecht wiedergegeben werde. Daß solches allerdings in kleinerem Umfange möglich ist, habe ich in meinen beiden Mitteilungen über Berzeliit in dieser Zeitschrift¹⁾ gezeigt. Ich glaube auch, daß man diesen Umstand häufig bei der Formelaufstellung für seltenere Mineralien in Rücksicht zu ziehen haben wird.

Die von Niggli vorgeschlagene Formel $(Si_2O_9B)\overset{I}{R}_7$ wird ferner durch die an frühere Gepflogenheiten erinnernde Benutzung des Symbols $\overset{I}{R}_7$ mehr unbestimmt als nötig und schließlich muß festgestellt werden, daß sie trotz der eben erwähnten Vieldeutigkeit hinsichtlich der Atomanzahl mit der Größe der Elementarzelle kaum vereinbar sein dürfte. Die durch die vorgeschlagene Kettenschreibung zum Ausdruck gebrachte Idee gewinnt aber sofort wesentlich an Bedeutung, wenn die Fühlungnahme mit den gegenwärtig vorliegenden experimentellen Unterlagen durch nähere Präzisierung von $\overset{I}{R}_7$ und Hinzufügung eines hydroxydischen Anteiles wieder hergestellt wird, etwa durch folgende Schreibung:



in welcher Formel sich noch die in Silikaten üblichen isomorphen Vertretungen im Sinne der Formelschreibung $(Si_8O_{27}B_3)Y_8 \cdot XY(OH, F)_4$ auswirken würden. Auch teilweiser Ersatz von O durch OH und F und umgekehrt kommt nach den vorliegenden Analysen noch in Frage.

Das so erweiterte Bild der von mir vorgeschlagenen Formel würde die Turmaline unter die von mir als Doppelstrukturen bezeichneten²⁾ Silikatstrukturtypen verweisen (Staurolith nach Náray-Szabó, Humitgruppe nach Taylor und West, Amphibole nach Warren, vermutlich auch Vesuvian und eine Reihe anderer).

Mineralogisches Institut Tübingen, im November 1930.

Bemerkung zur vorstehenden Mitteilung von F. Machatschki.

Von P. Niggli.

Mit den neuen Vorschlägen zur Turmalin-formel gehe ich vollkommen einig; sie entsprechen meiner Bemerkung, daß vielleicht im eigentlichen Silikatanteil das Verhältnis $Si:B:O$ als 2:4:9 angenommen werden dürfe. Daß, um in den Hauptgruppen ganzzahligen Atomersatz zu erhalten, die Formel zu vervielfachen sei, habe ich nicht bestritten, es erscheint mir im Gegenteil selbstverständlich.

Die von der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig im Jahre 1927 gestellte Preisaufgabe der Knust-Stiftung:

• Beiträge zur Kenntnis des Baues der westerrzgebirgischen Granitmassive • hat keine Bearbeitung gefunden.

¹⁾ Z. Krist. **73**, 423—440. 1930 und **74**, 230—234. 1930.

²⁾ Ctrblt. Min. (A) **1930**, 290.

Bücherbesprechungen.

J. Thibaud: Les Rayons X. Collection Armand Colin. Paris 1930. 216 Seiten.
Preis brosch. 10,50 fr. Frs.

Das Motto der Sammlung »Vulgariser sans abaisser« ist in diesem, aus Gastvorlesungen in Löwen hervorgegangenen Büchlein vorzüglich erreicht worden. Es behandelt die Röntgenstrahlen nach der gesamten physikalischen Richtung hin und ergänzt sie durch ein Schlußkapitel über die angrenzenden Strahlengruppen (Infraröntgenstrahlen und γ -Strahlen, de Broglie-Wellen). Die Darstellung ist gedrängt und auf das Wesentliche gerichtet, von französischer Präzision der Sprache — daher auch nur einige 70 Abbildungen — und oft durchsetzt mit Bemerkungen, wie sie nur aus einer jahrelangen Bekanntschaft mit der Theorie und Praxis eines Gebiets geschrieben werden können. Als Zusammenfassung oder Einführung wird das Buch daher auch den Beifall der dem Gebiet nicht fremd gegenüberstehenden finden, zumal bei seinem niedrigen Preis.

P. P. Ewald.

J. J. Trillat: Les Applications des Rayons X. Physique — Chimie — Metallurgie. Recueil de Conférences-Rapports, Presses Universitaires de France, Paris 1930. 298 Seiten. Preis geb. 85,— fr. Frs.

Das Buch zerfällt in zwei Teile: den vorbereitenden über Herstellung, Eigenschaften und Untersuchung der Röntgenstrahlen (ca. 100 Seiten) und den Hauptteil: Anwendungen auf Metallographie, organische Substanzen, Flüssigkeiten und zur chemischen Analyse. Das Hauptgewicht ist auf die technisch wertvolle Anwendung der Röntgenverfahren, und innerhalb dieses Gebiets auf die neueren Arbeiten gelegt. Der Gegenstand berührt sich am engsten mit dem des Clark'schen Buches, in den metallographischen Teilen mit Glocks und bezüglich der organischen Substanzen mit dem — freilich nicht mehr ganz aktuellen — Markschen Buch. Als besonderer Zug ergibt sich ganz von selbst die stärkere Berücksichtigung der im Laboratorium de Broglies durchgeführten Untersuchungen — bei der Vielseitigkeit der Arbeiten de Broglies, Trillats, Thibauds, Dauvilliers und ihrer Mitarbeiter eine breite Basis, durch welche die Stellungnahme zu fremden Arbeiten die nötige Sicherheit erhält. Verhältnismäßig wenig Neigung bekundet der Verfasser, auf die mehr theoretischen oder begrifflichen Grundlagen mancher Fragen einzugehen — wie z. B. die Definition der metallischen festen Lösung bzw. Verbindung oder die Einwirkung uneinheitlichen Polymerisationsgrades bei hochmolekularen festen Stoffen auf die Interferenzen: die technischen Anwendungen stehen ihm im Vordergrund. Man wird daher mehr an neuen und interessanten Einzelheiten aus dem Buch lernen, als an prinzipiellen Aufklärungen gewinnen. Vielleicht ist dies mit der Themenwahl und dem mehr technisch eingestellten Leserkreis, an den das Buch sich wenden will, notwendig verbunden.

Jedenfalls ist Trillats Buch ein geschickt und sachlich geschriebenes Buch, das der wissenschaftlichen und technischen Entwicklung des Gebiets nützen wird.

Druck und Ausstattung ist — dem niedrigen Preis der französischen Bücher entsprechend — mäßig: Unschärfe des Drucks (Schmitz) auf vielen Bogen, in meinem Exemplar Vertauschung von Bögen, kein alphabetisches Register. Zu bewundern ist die Konsequenz mit der Debye und Sherrer, Laue oder Laue, Westgreen und die meisten deutschen und englischen Titel und Zeitschriften in den sonderbarsten Orthographien zitiert werden. Aber diese Schönheitsfehler setzen den sachlichen Wert des Buches nicht herab!

P. P. Ewald.

Röntgenographische Untersuchungen. Beiheft zu Mikrochemie VIII 2, (1930).
Preis 4,— M.

Die im Verlag von E. Haim, Wien, erscheinende Zeitschrift bringt in einem 58 Seiten starken Beiheft »Röntgenographische Untersuchungen« Aufsätze von Kegler (Materialuntersuchung mit Röntgenstrahlen), Neuburger (Röntgenographie und Chemie), Jona (Hochspannungsgenerator für Materialuntersuchungen), Swietochowski (fahrbare Röntgeneinrichtung für Werkstattbetrieb). Einzelheiten von Interesse liefert wohl nur der Aufsatz von Jona, der einen bei Koch und Sterzel gebauten »Kathodos-Apparat« beschreibt, d. h. eine Transformatoranlage, die eine zwischen 200 kV und 600 kV pulsierende Gleichspannung erzeugt.

P. P. Ewald.

Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Herausgeg. von J. Eggert und E. Schiebold. Bd. 1: Die Röntgentechnik in der Materialprüfung. Leipzig 1930. Akademische Verlagsgesellschaft. 206 Seiten. Preis brosch. M. 14.80, geb. M. 16.80.

Dies Buch, hervorgegangen aus einem Hochschulkurs des Außeninstituts der T. H. Berlin und herausgegeben im Auftrag der Deutschen Gesellschaft für Technische Röntgenkunde, stellt eine sehr erfreuliche Bereicherung der vorhandenen Literatur dar, trotz aller Bedenken, die sich vielleicht der bereits jetzt einsetzenden Absonderung einer »technischen Röntgenkunde« vom breiteren Mutterboden der allgemeinen Werkstoffprüfung und der physikalischen Röntgenforschung entgegenhalten lassen. Möge diese Veröffentlichung als Maß dienen, dem auch die weiteren Schriften der Ges. f. techn. R'kunde gleichkommen werden — ein zweiter Band mit den im Juni in Heidelberg gehaltenen Vorträgen steht in Bälde bevor.

Die 18 Vorträge verteilen sich über das ganze Gebiet der Strukturuntersuchung im feinbaulichen Sinne und als Materialdurchstrahlung. Über die Anwendung der Durchstrahlung von Lokomotivbauteilen, Schienenschweißungen u. ä. bei der Reichsbahn erfährt man Interessantes aus den Aufsätzen von Kantner, Herr und v. Schwarz. Über eigentliche Kristallerforschung schreiben Schiebold (mit Abbildungen der Apparate des Leipziger Instituts), Herrmann (Berlin), Auswertungsmethoden einschl. Nomogramme, und Sachs und v. Göler (Dahlem), Anwendung auf Metallstrukturen und Texturen. Recht wertvoll sind ferner die Aufsätze von Behnken (Berlin) über die Hochspannungsapparaturen, von Seemann (Freiburg) über Röntgen-Vakuum-Technik und von Franke (Hamburg) über die Entwicklung der Röntgenröhre. Die Kürze dieser Aufsätze hat zu großer Konzentration gezwungen, ohne der Klarheit zu schaden. Dadurch, daß die Aufsätze sich von vornherein an ein nicht ganz unkundiges

Publikum wenden, wird Platz frei für die wichtigen Punkte der modernen Entwicklung. So erfüllt auch die schriftliche Fixierung den Zweck des auf den Tagungen gesprochenen Wortes, »Fortbildungskurs« zu sein. Daß bei den stark apparatell-technisch gefärbten Vorträgen im wesentlichen der Standpunkt der Firma des Vortragenden zum Ausdruck kommt, stört einstweilen nicht, kann aber in Zukunft zu einer Klippe werden, die zu besonderer Vorsicht zwingt. Die Vorträge über die photographische Wirkung (Eggert), über die chemische Wirkung (Günther), die chemische Analyse (Stintzing), über die Verwendung des R'strahlen in der technischen Chemie (Mark) und der einleitende gedrängte Vortrag über elementare Physik der Röntgenstrahlen (Hengstenberg) seien nur erwähnt.

P. P. Ewald.

A. Eucken: **Energie- und Wärmeinhalt.** Bd. VIII, 1 vom Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. 47 × 24 cm. XV und 736 S., mit 235 Abb. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1929. RM. 63,—, geb. RM. 65,—.

Der vorliegende Teil des Handbuches hat zwar weniger Beziehungen zur Kristallographie als etwa die hier früher besprochenen, optischen Fragen gewidmeten Bände. Immerhin wird in dem mehr als die Hälfte des stattlichen Bandes einnehmenden Unterteil I des speziellen Teiles, betitelt »Abhängigkeit des Energie- und Wärmeinhaltes von Temperatur und Volumen bzw. Druck« wiederum fast die Hälfte den festen Körpern gewidmet, so daß in Anbetracht der großen Bedeutung, welche der Energiegehalt der Stoffe für ihr Verhalten hat, das Werk von Eucken auch für die Leser dieser Zeitschrift ein erhebliches Interesse bieten kann.

Der allgemeine Teil behandelt in drei Kapiteln die kalorischen Grundbegriffe und ihre thermodynamischen Zusammenhänge, energetische Maßeinheiten und die experimentelle Bestimmung des Energie- und Wärmeinhaltes.

Der Inhalt des erwähnten, den festen Körpern gewidmeten Teiles sei etwas näher angegeben. Es kommen zunächst die experimentellen Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme der festen Körper zur Sprache, dann die empirischen Ergebnisse der Messungen sowie ihre theoretische Deutung. Insbesondere wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen ausführlich behandelt, deren Studium bei tiefen Temperaturen ja so viel zur Entwicklung der Quantentheorie beigetragen hat. Entsprechend werden dann Flüssigkeiten und Gase besprochen.

Im Unterteil II des speziellen Teiles wird die Veränderlichkeit des Energie- und Wärmeinhaltes mit der Zusammensetzung des Systems behandelt, insbesondere kommen Verdampfungs-, Schmelz-, Umwandlungswärmen, Lösungs-, Mischungs- und Verdünnungswärmen, sowie Wärmetönungen bei Grenzflächenerscheinungen zur Sprache. In dem letzten 15. Kapitel des Buches werden die Wärmetönungen chemischer Reaktionen behandelt, wobei von den betreffenden 50 Seiten der größere Teil den Methoden, darunter den so interessanten und wichtigen modernen spektroskopischen Methoden und nur die letzten 12 Seiten den Ergebnissen gewidmet sind, wobei natürlich nur einige allgemeine Zusammenhänge u. a. auf Grund der Arbeiten von Grimm zur Sprache kommen. Eine nähere Besprechung der auch für den Kristallographen so wichtigen Bornschen Gitterenergie wurde hingegen nicht aufgenommen, da diese Frage im Band VII des Handbuches behandelt worden ist.

Die Art der in vielen Teilen des Buches erschöpfenden Darstellung des Stoffes verrät einen souveränen Kenner sowohl der theoretischen als auch der experimentellen Seite des Gebietes, das ja durch die eigenen Forschungen des Verfassers wesentlich bereichert wurde. Die 235 Abbildungen und zahlreiche, leider nicht numerierte Tabellen tragen viel zur Übersichtlichkeit des ausgezeichnet ausgestatteten Buches bei. Es wäre zu wünschen, daß sowohl im Text als auch im Namenregister die Anfangsbuchstaben der Vornamen des Autors nicht nur bei einigen Autoren, sondern durchwegs angegeben wären, zumindestens aber im Falle von Namen, die mehr als einem Autor (z. B. F. Wüst und J. Wüst) zukommen.

K. Fajans.

J. Plotnikow: **Photochemische Versuchstechnik**. Zweite, erweiterte, auf photomechanischem Wege hergestellte Auflage, mit 230 Figuren, 150 Tabellen und 3 Tafeln. XVI und 454 Seiten. 23×15 cm. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis brosch. 20,—, geb. 21,60.

Das Werk gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der für die photochemische Forschung gebräuchlichen Versuchsmethoden und Apparate; es bietet daher für jeden Anfänger eine wertvolle Erleichterung zur ersten Orientierung in dem umfangreichen Gebiet.

Im ersten Teil werden die für die Untersuchungen nötigen Lichtquellen, im zweiten Teil verschiedene Lichtthermostaten beschrieben. Im dritten Teil (optische Meßinstrumente) wird die quantitative Bestimmung optischer Effekte, wie Helligkeit, Lichtabsorption, Refraktion, Drehung der Polarisationssebene u. a. behandelt. Im vierten Teil wird eine große Auswahl lehrreicher photochemischer Vorlesungsexperimente gegeben. Besonders wertvoll für den Praktiker sind die photochemischen Tabellen des fünften Teils. Hier findet sich u. a. eine Zusammenstellung der starken und mittelstarken Spektrallinien der für Lichtquellen gebräuchlichsten Elemente, weiter eine Tabelle der Werte für e^{-x} von $x = 0$ bis $x = 10$ ($\Delta x = 0,01$) und eine Tabelle der Werte für $\frac{1}{\lambda}$ von $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ bis 7960 \AA ($\Delta \lambda = 1 \text{ \AA}$).

Die vorliegende, zweite Auflage des bekannten Werkes stellt im wesentlichen einen auf photomechanischem Wege hergestellter Neudruck der ersten Auflage aus dem Jahre 1911 dar. Durch verschiedene eingeschobene Erweiterungen und durch Ergänzung der Literaturverzeichnisse suchte jedoch der Verfasser den großen Fortschritten in der photochemischen Technik gerecht zu werden. So wurde der zweite Teil u. a. durch einen Abschnitt über die Einrichtung photographischer und photochemischer Zimmer ergänzt. Im dritten Teil wird in einem neuen Abschnitt über Energiemessungen auf die Fortschritte eingegangen, die in der Photometrierung des Lichtes, insbesondere des ultravioletten Lichtes gemacht wurden. Der fünfte Teil erfuhr eine wesentliche Bereicherung durch ein umfangreiches Verzeichnis der Lichtabsorptionskonstanten von anorganischen und organischen Verbindungen.

Zweifelloos sind, dem Charakter eines Neudruckes entsprechend, die seit 1911 erfolgten Neuerungen auf dem Gebiet der photochemischen Technik nicht mit der im übrigen hervorzuhebenden Vollständigkeit behandelt; der Verfasser kündigt aber eine Umarbeitung des ganzen Werkes für die nächste Auflage an.

Hans Fromherz, München.

Chemismus der Skapolithe.

Von

L. H. Borgström in Helsingfors.

(Mit 3 Textfiguren.)

Alle Forscher, die nach dem Erscheinen der grundlegenden Arbeit von Tschermak¹⁾ die chemische Zusammensetzung der Skapolithe behandelt haben, sind darüber einig, daß diese Mineralien aus doppelsalzartigen Verbindungen bestehen, in welchen drei Silikatmolekel mit einer »Salzmolekel« verbunden sind. Einstimmigkeit herrscht auch darüber, daß Tschermaks Annahme, daß das Albitsilikat, $NaAlSi_3O_8$, und das Anorthitsilikat, $CaAl_2Si_2O_8$, einander im »Silikatteil« der Skapolithe isomorph ersetzen, sich als richtig erwiesen hat.

Die Ansichten der Mineralchemiker divergieren dagegen sehr in der Frage über die Molekel, die einander im »Salzteil« vertreten können. Im folgenden wird ein Versuch gemacht, diese Sache im Lichte der vielen publizierten Skapolithanalysen zu studieren.

Von älteren Analysen wurden die in Doelters Handbuch der Mineralchemie²⁾ abgedruckten, nach 1879 ausgeführten Analysen berücksichtigt. Im vorliegenden Aufsatz sind diese Analysen mit ihren laufenden Nummern in Doelters Handbuch bezeichnet und wird für nähere Literaturangaben auf dieses Buch hingewiesen. Spätere Analysen sind in Tabelle I zusammengestellt und mit den Buchstaben *a* bis *s* bezeichnet.

Als für den vorliegenden Zweck ungeeignet sind jedoch einige der seit 1879-publizierten Analysen in Doelters Handbuch beiseite gelassen worden, nämlich Nr. 79 in Doelters Handbuch, wegen der abnormen Analysenzahlen für K_2O (6.43%) und MgO (1.40%), Nr. 83 wegen 9.01% MgO , Nr. 101 bis 105 und 120 bis 123 wegen fehlender Alkalienbestimmungen, Nr. 110 wegen 2.37% MgO , Nr. 112 und 113, da sie zum größten Teil sehr alte Bestimmungen von v. Rath enthalten. Nr. 116 ist eine Umrechnung von Nr. 115. Nr. 119 ist weggelassen, weil diese Analyse im Gegensatz zu allen anderen nicht einmal so viel *Na* enthält, als zum Aufbau des aus der SiO_2 -Menge berechneten Gehaltes an Albitsilikat nötig ist.

1) G. Tschermak, Ber. Wien. Akad. (I.) 88, 1883.

2) C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. Bd. II. Dresden u. Leipzig 1917.
Zeitschr. f. Kristallographie. 76. Bd.

Tabelle I.

Fundort	Kanda ¹⁾	Riale Fog ²⁾	Nautanen ³⁾	o mit Abzug ³⁾ für 4% Quarz	Manjö (dicht ⁴⁾)	Manjö ⁴⁾	Eisenberg ⁵⁾	Vienice ⁵⁾	Neustadt ⁵⁾	Christian- sand ⁶⁾
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
SiO ₂	50,35	45,08	50,47	48,24	44,60	48,49	52,42	48,86	46,94	44,04
Al ₂ O ₃	25,86	26,92	25,30	26,26	29,12	27,04	25,05	27,90	28,05	28,80
Fe ₂ O ₃	0,13	—	0,10	0,11	0,46	0,36	0,58	0,66	0,65	—
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0,33	0,69	0,04	0,04	0,41	0,09	0,37	0,44	0,20	—
CaO	11,96	17,65	14,07	14,54	18,12	15,21	9,09	14,18	16,77	—
Na ₂ O	7,04	3,72	4,95	5,13	3,19	4,87	7,07	4,70	4,34	3,50
K ₂ O	0,62	0,31	0,73	0,77	0,36	0,81	2,52	0,54	0,38	1,34
Cl	4,08	0,08	4,15	4,30	0,34	4,27	4,30	4,54	0,46	—
CO ₂	3,65	3,92	2,84	2,92	4,47	3,43	4,66	2,66	3,49	3,54
SO ₃	0,86	2,14	0,70	0,88	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	0,35	0,46	0,22	0,23	0,16	0,28	0,67	0,48	0,37	4,50
Summe	100,48	100,37	100,32	100,37	100,90	101,82	100,73	104,60	101,55	100,41
ab für Cl	- 0,23	- 0,02	- 0,24	- 0,27	- 0,06	- 0,39	- 0,39	- 0,34	- 0,43	—

1) Backlund, Bl. Acad. Petersb. 1917. 2) Preiswerk, Verh. Nat. Ges. Basel, 28, 1917. Die Analyse ist von Hinden (unter CO₂ Glühverlust nach Abzug von H₂O). 3) Geijer, Sveriges Geol. Undar. Årsbok 1917, Nr. 4. Analyse von Mauzelius. (TiO₂ = Sp., MnO = 0,06, H₂O + 105° = 0,30, H₂O - 108° = 0,02.) 4) v. Eckermann, Geol. Fören. Förh. Stockholm 44, 367. 1922. 5) Konecny und Rosicky, Publ. Fac. Sc. Univ. Masaryk, Nr. 77. Brünn 1926. 6) Barth, Norsk geol. Tidskr. 8, 13. 1925.

Tabelle I (Fortsetzung).

Fundort	Hesselkulla ¹⁾	Grasse Lake	Gouverneur	Cardiff	Bolton	Madagaskar	Laurinkari	Diana	Egg
	k	l	m	n	o	p	q	r	s
SiO ₂	46,73	52,44	53,36	53,12	46,89	54,55	46,77	53,32	50,45
Al ₂ O ₃	27,02	23,84	22,24	23,47	26,84	24,35	26,77	23,63	27,00
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	0,96	0,44	—	0,63	0,47	0,34	0,30	—	—
MgO	4,44	0,20	—	0,05	—	—	0,85	0,80	0,59
CaO	42,59	40,90	40,50	44,97	46,90	42,46	45,56	40,66	42,49
Na ₂ O	5,60	7,72	8,00	6,54	4,46	7,47	4,32	5,64	6,35
K ₂ O	0,94	4,45	2,19	4,80	0,64	4,38	0,84	4,56	4,02
Cl	0,54	2,19	2,40	4,54	0,57	4,88	0,92	2,07	4,53
CO ₂	3,44	4,87	4,75	4,84	3,99	2,00	2,10	4,74	4,82
SO ₃	2,17	0,37	0,30	4,77	0,49	—	4,37	—	—
H ₂ O	4,24	0,76	0,32	0,56	0,37	—	4,32	0,54	0,22
Summe	404,38	404,68	404,26	404,73	400,99	400,73	404,02	99,93	400,87
ab für Cl	— 0,12	— 0,48	— 0,54	— 0,35	— 0,43	— 0,42	— 0,20	— 0,47	— 0,34

¹⁾ Die Analysen k bis s sind von Gofner und Brückl, N. Jb. Min. Beil.-Bd. (A) 58. 1928. Die Analysen q bis s sind von Muß-
 gung ausgeführt.

Von den neueren Analysen zeigt die Analyse *j* (Christiansand) in mehreren Hinsichten abnorme Analysenzahlen, welche zusammen mit dem hohen Wassergehalt (4.50% H_2O) den Eindruck machen, daß die eigentümliche Zusammensetzung dieses Skapolithes durch eine Umwandlung seiner Substanz verursacht ist.

Für die Untersuchung des Auftretens des *Na* im Salzteil sind weiter folgende Analysen ohne Bedeutung, weswegen sie nicht in der Tabelle III angeführt sind: Nr. 84, Nr. 96, Nr. 94, Nr. 107, welche alle nach der Ausrechnung kein *Na* im Salzteil führen und Nr. 111 und *r* (Diana), welche nur ganz kleine berechnete Werte für *Na* im Salzteil zeigen.

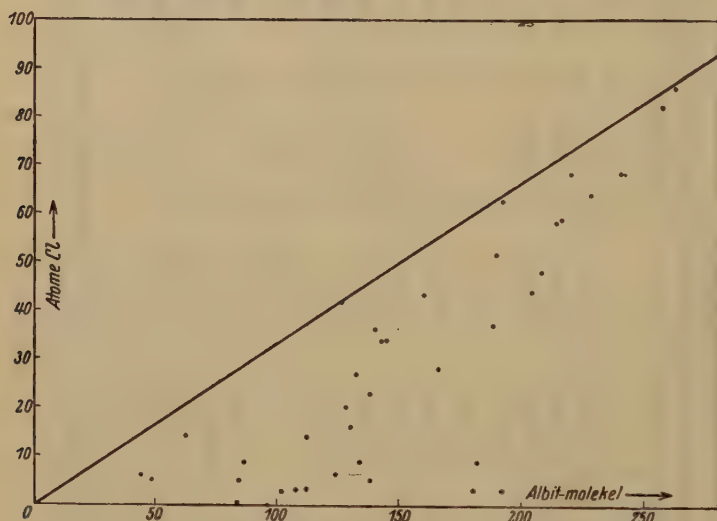


Fig. 4.

Das Molekularverhältnis $SiO_2 : Al_2O_3$ ist bei dem Albitsilikat 6:1 und bei Anorthit 2:1. Darum ist es auch möglich aus den Analysenwerten für SiO_2 und Al_2O_3 einer Skapolithanalyse zu berechnen, wieviel Alkalisilikat und Anorthitsilikat die betreffende Mineralprobe enthält. In dieser Weise berechnet man auch, wieviel CaO und wieviele Molekel $Na_2O + K_2O$ der analysierte Skapolith im Silikatteil enthält. Wenn die so berechneten Mengen an CaO und $Na_2O + K_2O$ von den totalen Mengen dieser Oxyde in der Analyse abgezogen werden, ergeben sich als Rest die Quantitäten von diesen Oxyden, welche die analysierte Substanz außerhalb des Silikatteils führt. Dieser Rest zeigt die Zusammensetzung des Salzteils. In angegebener Weise sind die Zahlen der Tabelle II ausgerechnet. Ein Beispiel des Ganges einer solchen Ausrechnung wird auf S. 485 gegeben.

Beispiel / der Berechnung einer Skapolithanalyse:
Skapolith von Kanda, Backlund.

Prozent	Molekel	Anorthit	Albit	Im Salzteil																																													
SiO_2	839	342	498	—	<p>Wenn die Zahl der Albitmolekel = x und Anorthitmolekel = y, haben wir folgende zwei Gleichungen:</p> $\begin{cases} 3x + 2y = 839 & (= \text{Zahl der } SiO_2\text{-Molekel}) \\ x + y = 254 & (= \text{Zahl der } Al_2O_3\text{-Molekel}) \end{cases}$ <p>Die Gleichungen geben $x = 466$, $y = 174$. Woraus die Zahl der Silikatmolekel = 337 und $\frac{1}{3}$ der Silikatmolekel = 112</p> <table><thead><tr><th colspan="4">Im Salzteil:</th></tr><tr><th>$NaCl$</th><th>$CaCO_3$</th><th>Na_2CO_3</th><th>Na_2SO_4</th></tr></thead><tbody><tr><td>—</td><td>43</td><td>—</td><td>—</td></tr><tr><td>14</td><td>—</td><td>17</td><td>5</td></tr><tr><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr><tr><td>—</td><td>43</td><td>17</td><td>—</td></tr><tr><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>5</td></tr><tr><td>28</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr><tr><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr><tr><td colspan="4">$\frac{93 \text{ Molekel}}{+ 17 + 5} = 115 \text{ Molekel}$</td></tr><tr><td colspan="4">Rest = MgO 6 (FeO 4)</td></tr></tbody></table>	Im Salzteil:				$NaCl$	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	—	43	—	—	14	—	17	5	—	—	—	—	—	43	17	—	—	—	—	5	28	—	—	—	—	—	—	—	$\frac{93 \text{ Molekel}}{+ 17 + 5} = 115 \text{ Molekel}$				Rest = MgO 6 (FeO 4)			
Im Salzteil:																																																	
$NaCl$	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4																																														
—	43	—	—																																														
14	—	17	5																																														
—	—	—	—																																														
—	43	17	—																																														
—	—	—	5																																														
28	—	—	—																																														
—	—	—	—																																														
$\frac{93 \text{ Molekel}}{+ 17 + 5} = 115 \text{ Molekel}$																																																	
Rest = MgO 6 (FeO 4)																																																	
50,35	839	342	498	—																																													
25,86	254	174	83	—																																													
0,13	4	—	—	4																																													
0,23	6	—	—	6																																													
11,96	244	174	—	43																																													
7,04	113	—	77	36																																													
0,62	6	—	6	—																																													
2,65	60	—	—	60																																													
0,36	5	—	—	5																																													
1,03	38	—	—	28																																													
0,25	—	—	—	—																																													
100,48	—	—	—	—																																													

Nach der klassischen Hypothese von Tschermak sind die Skapolithe Mischungen von den beiden Endgliedern

Marialith, $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$, und

Mejonit, $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$.

Der Verfasser zeigte 1944¹⁾, daß der Hauptbestandteil des Mejonites $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ ist. An Hand der Tabelle II können wir jetzt untersuchen, ob die albitreicheren Skapolithe auch wirklich, wie Tschermaks Hypothese fordert, die chlorreicheren sind und in welchem Maße das Verhältnis Alkalisilikat : Chlor in den analysierten Skapolithen sich

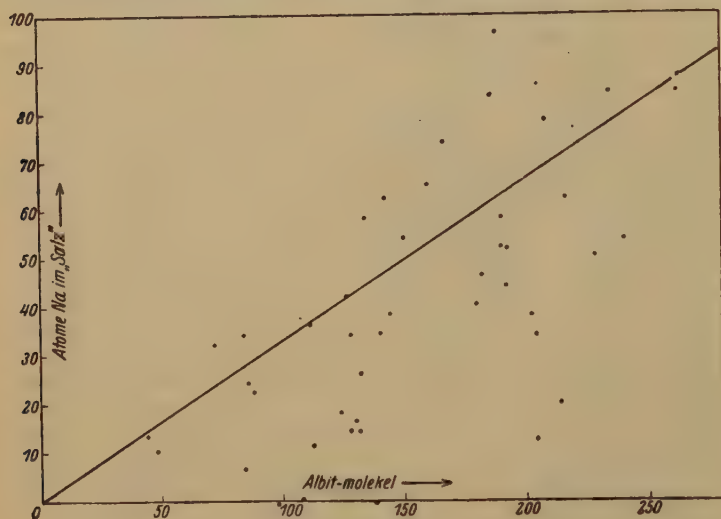


Fig. 2.

1 : 1 nähert. Ein Blick auf die Kolonne 2 und 3 in der Tabelle zeigt, daß der Chlorgehalt zwar im allgemeinen größer ist bei Skapolithen mit mehr Alkalisilikat, daß aber der Chlorgehalt in zahlreichen Fällen viel niedriger bleibt als es die Tschermaksche Mischungsregel fordert. Nur wenige Analysen nähern sich den nach Tschermak berechneten Verhältniszahlen, und keine Analyse zeigt einen höheren Gehalt an Cl als der nach Tschermak berechnete. Aus dieser Zusammenstellung wie aus Diagramm 1 geht also hervor, daß das Albitsilikat im Skapolith oft zum größten Teil mit Chlor zusammen auftritt, daß es aber gewöhnlich teilweise, bisweilen sogar zum größeren Teil, in anderen »Salzmolekeln« gebunden ist. Die Hypothese von Tschermak darf darum in dieser

¹⁾ L. H. Borgström, Z. Krist. **54**, 1945.

Hinsicht nur als eine erste Annäherung bei der Angabe der chemischen Zusammensetzung der Skapolithe betrachtet werden.

In Tabelle II Kolumne 4 sehen wir die Menge von Natrium (Kalium) ausgerechnet als Na -Atome, womit die Analysenzahlen diejenige Menge an Na überschreiten, die für den mit Hilfe der Analysenwerte für SiO_2 und Al_2O_3 berechneten Albitgehalt des Skapolithes (Kolumne 1) nötig ist. Diese Kolumne gibt uns Auskunft darüber, ob der Albitgehalt des Silikatteils dem Gehalt des Salzteils an Na parallel geht, wie Tschermaks Formeln es fordern. Dieselbe Sache ist aus Diagramm 2 zu ersehen.

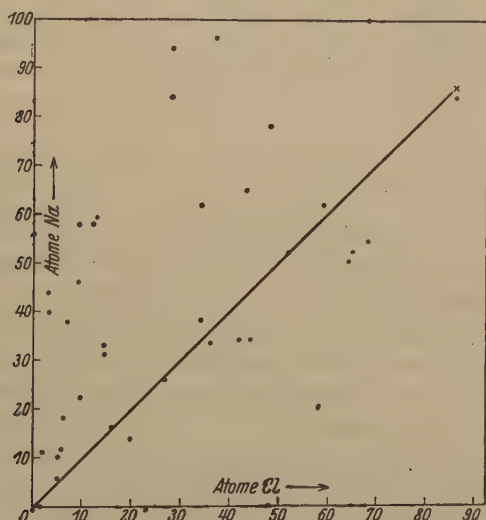


Fig. 3.

Wir finden, daß im allgemeinen die Skapolithe, die mehr Albit enthalten, auch im Salzteil reicher an Na sind. Keine deutliche Proportionalität ist jedoch im Diagramm zu entdecken. Vielmehr scheint die Na -Menge im Salzteil öfters viel kleiner zu sein als die nach Tschermak berechnete. In einzelnen Fällen kommt auch das Entgegengesetzte vor.

Der Vergleich der Kolumne 4 mit Kolumne 3 in Tabelle II gibt Antwort auf die Frage, ob die chlorreicheren Skapolithe den höheren Na -Gehalt im Salzteil aufweisen, und ob dabei Na in gleichen atomaren Mengen mit Cl auftritt, wie es in den Tschermakschen Skapolithformeln dargestellt wird. Diagramm 3 zeigt, daß die chlorarmen Skapolithe zwar im allgemeinen weniger Na im Salzteil aufweisen, daß aber eine Andeutung von Proportionalität sehr schwach ist. Die Abweichung geht

Tabelle II.

Fundort	Zahl der Albitmolekel	Nach Tschernmak ber. <i>Cl</i> -Atome	Gefundene <i>Cl</i> -Atome	Gefundene <i>Na</i> -Atome	Zahl der Anorthitmolekel	Nach Tschernmak ber. <i>Ca</i> -Atome	Gefundene <i>Ca</i> -Atome
Macomb 400	262	87	86	84	78	26	22(+7MgO)
Ripon 74	240	80	68	54	104	34	62
Aarvold 99	234	78	28	84	106	35	7 + 3
St. Lawrence Co. 80	228	76	64	50	147	39	51
Gouverneur <i>m</i>	220	73	68	86	113	35	83
Pierrepoint 98	216	72	59	62	118	39	59 + 1
Diana <i>r</i>	214	71	59	2	120	41	67 + 20
Pargas 78	208	69	48	78	132	44	39
Cardiff <i>n</i>	204	68	44	34	138	43	86
French Creek 97	204	68	—	14	130	43	94 + 1
Pargas 77	202	67	50	92	147	47	35
Arendal 86	202	67	7	38	137	46	70
Gouverneur 76	196	65	65	76	147	49	44
Haliburton 109	192	64	65	52	144	47	58 + 2
Herero 89	192	64	3	44	155	51	74
Madagaskar <i>p</i>	190	63	54	70	144	48	73
Gouverneur 87	190	63	42	58	158	54	49 + 5
Eisenberg <i>g</i>	188	62	37	96	156	52	7 + 9
Malsjö 85	182	61	9	46	160	53	64
Gouverneur 75	172	58	3	40	163	54	20
Kanda <i>a</i>	166	55	28	74	171	57	43 + 6
Egg <i>s</i>	152	51	42	74	180	63	29 + 15
Laacher See 115	150	50	—	54	207	69	7
Ersby 74	146	49	23	4	192	64	87
Bucks Co. 84	146	49	n. b.	— 1	190	63	144
Nautanen <i>d</i>	144	48	34	38	187	62	73
Rancho Zopilote 81	142	47	34	62	199	60	54 + 5
Mansjö <i>f</i>	140	47	36	34	194	64	78 + 2
Grasse Lake 96	138	46	23	— 1	184	61	118 + 3
Tytäri 95	134	44	9	58	185	62	53 + 20
Malsjö 73	132	44	11	76	202	67	84
Laacher See 114	132	44	—	14	200	67	88 + 2
Bolton <i>o</i>	130	43	17	18	200	66	103
Vienice <i>h</i>	128	43	42	34	214	71	40 + 40
Laurinkari 108	128	43	20	14	196	65	90 + 3
Laurinkari <i>q</i>	126	42	25	26	196	69	79 + 21
Oaxaca 82	126	42	42	42	220	73	60
Neustadt <i>i</i>	112	37	14	36	223	74	76 + 5
Riale Fog <i>b</i>	112	37	3	12	208	69	107 + 2
St. Lawrence 91	108	36	3	—	222	74	108

Tabelle II (Fortsetzung).

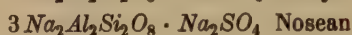
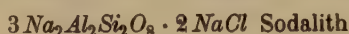
Fundort	Zahl der Albitmolekel	Nach Tschermak ber. <i>Cl</i> -Atome	Gefundene <i>Cl</i> -Atome	Gefundene <i>Na</i> -Atome	Zahl der Anorthitmolekel	Nach Tschermak ber. <i>Ca</i> -Atome	Gefundene <i>Ca</i> -Atome
Ersby 407	96	32	0	— 4	227	76	89 + 4
Laacher See 418	88	29	—	22	235	78	99 + 4
Mansjö c	86	28	9	24	242	81	84 + 3
Laacher See 441	84	28	5	6	237	79	108 + 16
Laacher See 417	72	24	14	32	258	86	70 + 3
Pargas 72	70	28	6	10	266	89	105
Vesuv 90	48	16	5	10	290	97	93 + 80
Vesuv 406	44	15	6	13	281	94	83 + 4

gewöhnlich in der Richtung, daß der Salzteil mehr *Na*-Atome als *Cl*-Atome besitzt.

In ähnlicher Weise wird in Tabelle II Kolumne 5 und 7 der in den Analysen gefundene Gehalt an *CaO* im Salzteil mit dem Anorthitgehalt des Silikates verglichen. Wie schon nach dem Studium des *Na*-Gehaltes zu erwarten ist, steigt der *CaO*-Gehalt des Salzteiles mit zunehmendem Anorthitgehalt des Mineralen. Oft enthalten die Skapolithe mehr *CaO* im Salzteil als auf Grund des Verhältnisses 3 Anorthit : 4 *CaO* zu erwarten wäre. Das Studium des *CaO*-Gehaltes führt zu demselben Ergebnis wie das Studium des *Na*-Gehaltes: die Hypothese von Tschermak ist in Bezug auf die Korrespondenz von Albit im Silikatteil mit *Na* bzw. *NaCl* im Salzteil oder von Anorthit im Silikatteil mit *CaO* im Salzteil nur als eine erste Approximation zu betrachten, von welcher bedeutende Abweichungen oft vorkommen.

Mit Hilfe der Analysen können wir jetzt versuchen, Klarheit in die Frage zu bringen, in welcher Weise Calcium und Natrium im Salzteil der Skapolithe für einander vikariieren; vertreten sie einander hier Valenz für Valenz, so daß ein *CaO* durch ein *Na₂O* ersetzt wird, oder geschieht der Ersatz Atom für Atom, so daß ein *Ca* durch ein *Na* ersetzt wird, wie es die klassische Hypothese von Tschermak verlangt. Als der Verfasser im Jahre 1914 die Frage studierte, welche Salz-molekel im Salzteil der Skapolithe anzutreffen sind, kam er zu dem Ergebnis, daß hier neben *NaCl* und *CaCO₃* auch *CaSO₄*, *Na₂SO₄* und *Na₂CO₃* vorkommen. Er dachte damals, daß in diesen Doppelsalzen oder Molekularverbindungen ein Molekül *NaCl* durch ein Molekül *CaCO₃* oder je ein Molekül *CaSO₄*, *Na₂SO₄* oder *Na₂CO₃* sich ersetzen läßt. Zu der-

selben Auffassung sind auch andere Forscher, die dieser Frage ihre Aufmerksamkeit gewidmet haben, gekommen, wobei einige auch daran festgehalten haben, daß neben den oben erwähnten Salzmolekeln noch die CaO -Molekel des Tschermakschen Mejonits (Oxydmejonits) vorkommt. Die Frage, ob ein Oxydmejonit existiert, wollen wir für einen späteren Abschnitt dieses Aufsatzes reservieren und konzentrieren uns jetzt auf die Frage nach dem Gesetz, nach welchem sich Natrium und Calcium ersetzen. In zwei ähnlichen Fällen, in der Sodalithgruppe und in der Cancrinitgruppe, hat der Verfasser jüngst nachgewiesen, daß Na und Ca im Salzmolekel einander nur Atom für Atom ersetzen, indem die wichtigsten Glieder dieser Gruppen die folgenden sind:



Es liegt daher nahe anzunehmen, daß auch in der Skapolithgruppe $2 NaCl$ durch $2 CaCO_3$ oder durch $2 CaSO_4$, aber durch nur ein Na_2CO_3 oder ein Na_2SO_4 isomorph ersetzt wird. Demnach wäre die Formel des Sulfatmarialithes nicht $3 NaAlSi_3O_8 \cdot Na_2SO_4$, sondern $3 NaAlSi_3O_8 \cdot \frac{1}{2} Na_2SO_4$ oder $6 NaAlSi_3O_8 \cdot Na_2SO_4$. Wenn das richtig ist, kommt bei den Skapolithen immer, und unabhängig davon, ob das Natrium als Chlorid oder Sulfat auftritt, auf 3 Silikatmolekel ein Atom Na im Salzteil. Hier wird also immer ein Ca durch ein Na ersetzt. Wenn das der Fall ist, dann muß die gesamte Summe der Calcium- und Natriumatome im Salzteil immer gleich einem Drittel der Summe der Silikatmolekel sein (Fall 1). Wenn dagegen der Ersatz nach der Valenz geht, so daß ein Na_2O einem CaO entspricht, dann muß im Salzteil die Summe der Calciumatome vermehrt um die halbe Zahl der Natriumatome gleich $\frac{1}{3}$ der Silikatmolekel sein (Fall 2). Wenn wieder die Annahme, die der Verfasser 1914 machte, richtig wäre, daß die Salzmolekel einander Molekel für Molekel ersetzen, dann wäre die Summe der mit Cl verbundenen Na -Atome + die Zahl der im Salzteil noch vorhandenen Na_2O -Gruppen + die Zahl der Ca -Atome im Salzteil gleich $\frac{1}{3}$ der Silikatmolekel (Fall 3).

Diese drei Fälle lassen sich mit Hilfe der Analysenresultate prüfen. Wenn wir die Salzteile der publizierten Analysen auf die angedeuteten drei verschiedenen Weisen berechnen und nachschauen, welche Berechnungsweise die beste Übereinstimmung mit $\frac{1}{3}$ der Silikatmolekel ergibt, können wir Aufschluß darüber bekommen, welche von den drei Annahmen vorzuziehen ist. Ein großer praktischer Vorteil dieser Prüfungs-

Tabelle III.

Fundort	$\frac{1}{2}$ der Silikat- molekel	$Na^1)$ + Ca	Na_2O + CaO	$NaCl$ + Na_2O + CaO	Na_2O - Überschuß über Cl	Na_2O + K_2O
		Fall 1	Fall 2	Fall 3		
Macomb 100	113	111 (7) ²⁾	73	111	— 2	42
Ripon 71	113	116 —	89	116	— 7	27
Aarvold 99	112	94 (3)	52	66	28	42
St. Lawrence 80	105	101 —	76	101	— 7	25
Pierrepont 98	111	121 (1)	90	120	1	31
Pargas 78	113	117 —	78	102	15	39
Pargas 77	111	127 —	81	106	21	46
Arendal 86	113	110 —	89	93	16	49
French Creek 97	111	106	99	99	—	7
Gouverneur 76	111	117 —	89	111	5	38
Haliburton 109	111	112 (2)	86	112	— 6	26
Herero 89	115	118 —	96	97	21	23
Gouverneur 87	111	112 (5)	83	89	23	29
Eisenberg g	113	112 (9)	62	88	29	48
Malsjö 85	111	107 —	84	89	19	23
Gouverneur 75	112	202 —	111	112	89	91
Kanda a	112	118 (1)	88	97	23	37
Laacher See 115	119	64 —	34	34	27	27
Rancho Zopilote 81	113	118 (5)	87	101	17	31
Malsjö f	111	111 (2)	97	111	— 1	17
Malsjö 73	111	160 —	122	127	27	38
Laacher See 111	111	111 (13)	108	108	7	7
Laurinkari 108	108	108 (4)	101	108	— 3	7
Vicnice h	111	84 (10)	67	84	0	17
Oaxaca 82	115	102 —	81	102	0	21
Neustadt i	111	117 (5)	99	106	11	48
Riale Fog b	106	119 —	113	111	4	6
Nautanen d	110	111 —	92	109	2	19
Laacher See 118	108	117 (4)	109	109	7	7
Malsjö e	110	108 (2)	96	101	11	13
Laacher See 117	110	105 (3)	89	96	9	16
Pargas 72	112	115 —	110	112	2	5
Vesuv 90	113	111 (8)	106	108	3	5
Vesuv 106	109	113 (4)	100	103	10	13

methode ist, daß wir dabei auch diejenigen zahlreichen Skapolithanalysen für unsere Zwecke ausnützen können, die unvollständig darin sind, daß Bestimmungen von SO_3 und CO_2 fehlen.

1) Inkl. K. 2) MgO .

Wenn wir einen Blick auf Tabelle III werfen, finden wir sogleich, daß Fall 2 viel größere Abweichungen der aus den Analysen berechneten Zahl der Salzmolekel vom Drittel der Silikatmolekel ergibt als die anderen Fälle. Die Annahme 2, daß das Natrium das Calcium Valenz für Valenz ersetzt, ist darum zu verwerfen.

Für eine Wahl zwischen Fall 1 und Fall 3 können nur solche Analysen benutzt werden, wo im Salzteil ein merkbarer Überschuß von Na_2O über Cl (vorschlagsweise $5Na_2O = 0.3\% Na_2O$) zu finden ist. In Tabelle III haben wir immerhin 19 solcher Analysen. Zwei von diesen, Laacher See 115 und Aarvold 99, geben viel zu niedrige Werte sowohl nach Fall 1 als nach Fall 3, so, daß diese Analysen keine der beiden Alternativen stützen können. Analyse Malsjö 73 gibt dagegen in beiden Fällen zu hohe Werte. Von den übrigbleibenden 16 Analysen sprechen elf für Fall 1 und nur drei für Fall 3, Pargas 77, Gouverneur 75¹⁾ und Laacher See 118, während zwei gleichviel für beide Annahmen abweichen, Neustadt i und Laacher See 114. Das Studium der Analysen führt in dieser Weise zum Ergebnis, daß Fall 1 vorzuziehen ist, das heißt, daß das Natrium das Calcium im Salzteil der Skapolith Atom für Atom ersetzt.

Die Resultate der in Tabelle III gesammelten Analysen sprechen so entschieden für Fall 1, daß die Frage als erledigt zu betrachten wäre, wenn wir nicht auf die neun von Goßner und Brückl publizierten Skapolithanalysen Rücksicht zu nehmen brauchten. Diese sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die Zahlen zweier derselben, m und h , weichen in allen drei Fällen so stark vom Drittel der Silikatmolekel ab, daß sie als Stütze weder der einen noch der anderen Hypothese dienen können. Die erste Analyse, k , ist wegen des hohen Mg -Wertes zu verwerfen (wie schon Goßner es tut, indem er MgO als etwas für Skapolith Fremdes ansieht). Die letzte, s , ist die einzige Analyse dieser Serie, die für Fall 1 und gegen Fall 2 spricht. Die übrigen fünf Analysen dieser Serie sprechen für

1) Die Analyse Gouverneur 75 gibt in Tabelle III abnorm hohe Werte für die Zahl der Atome $Na + Ca$ im Salzteil. Der Gehalt der Analyse an Na_2O ist auch außergewöhnlich groß, 11.09%, während z. B. die Analyse 76 vom selben Fundort und von demselben Analytiker, Rammelsberg, nur 8.10% Na_2O gibt, obgleich hier höherer SiO_2 -Gehalt (also mehr Albitsilikat) und nur wenig abweichende Gehalte an CaO und Al_2O_3 gefunden wurden. Auch Gouverneur 87 gibt normale Werte. Möglich ist darum, daß die Alkalienbestimmung in Gouverneur 75 fehlerhaft ist. Betreffend Pargas 77 mag hervorgehoben werden, daß diese Analyse zu derselben von Rammelsberg publizierten Analysenserie gehört wie Gouverneur 75, und daß viele andere Analysen vom Pargas-Skapolith durchaus normale Alkaliengehalte aufweisen.

Fall 2, indem die CaO - und Na_2O -Mengen des Salzteils so hoch sind, daß nur die Kolumne, die die niedrigsten Zahlen aufweist, sich dem theoretischen Wert ($\frac{1}{3}$ der Silikatatome) nähert. Diese Analysenserie führt also an und für sich zu einem anderen Resultat als die vielen Analysen der Tabelle III und schwächt die Resultate dieser Tabelle ab. Die Analysenserie, die auch in anderen Beziehungen zu Resultaten führt, welche von den an der Mehrzahl der Skapolithanalysen gewonnenen abweichen, wird in einem späteren Abschnitte dieses Aufsatzes ausgenützt und näher diskutiert werden.

Tabelle IV.

Von Goßner und Brückl publizierte Analysen.

Fundort	$\frac{1}{3}$ der Silikat- molekel	$Na + Ca$	$Na_2O + CaO$	$NaCl +$ $Na_2O + CaO$	Na_2O -Über- schuß über Cl
		Fall 1	Fall 2	Fall 3	
Hesselkulla <i>k</i>	409	133 (35)	95	102	30
Grasse Lake <i>l</i>	409	142 (5)	111	142	0
Gouverneur <i>m</i>	411	169 —	126	160	11
Cardiff <i>n</i>	408	129 —	104	129	— 4
Bolton <i>o</i>	409	12 —	112	121	— 1
Madagaskar <i>p</i>	411	143 —	108	134	3
Laurinkari <i>q</i>	410	130 (21)	115	128	2
Diana <i>r</i>	412	89 (20)	88	89	— 28
Egg <i>s</i>	414	118 (15)	81	102	16

Mit Hilfe des Analysenmaterials der Literatur ist es gelungen, die Basen des »Salztheiles« der Skapolithe aufzustellen und ihren gegenseitigen Ersatz abzuklären. Die Säureradikale des »Salztheiles« sind aber von gleich großem Interesse. Neben CO_2 treten hier, wie schon hervorgehoben, Cl und SO_3 auf. Wir können jetzt auch fragen: In welchen relativen Mengen treten diese Substanzen auf, und nach welchen Gesetzen können sie einander isomorph ersetzen? Im Zusammenhang hiermit kann untersucht werden, ob ein Oxydmejonit unter den Komponenten der Skapolithe existiert oder nicht. Die Antwort auf diese Fragen kann man nur in den Analysenzahlen von ganz vollständigen Skapolithanalysen finden, d. h. in solchen, die nicht nur Bestimmungen der Basen, sondern auch von Cl , CO_2 und SO_3 enthalten. Wenn kein Oxydmejonit vorhanden ist, muß die Summe der Molekel der »Salze« gleich $\frac{1}{3}$ der Silikatmolekel sein. Mit Rücksicht darauf, daß die einander ersetzenden »Salzmolekel« $NaCl$, $CaCl_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $\frac{1}{2} Na_2CO_3$ und $\frac{1}{2} Na_2SO_4$ sein können, muß darauf gefragt werden ob Cl , CO_2 oder SO_3 mit Ca oder mit Na

verbunden auftreten, da im letzteren Falle nur halb soviel Säuremolekel erforderlich sind wie im ersteren Falle. Wir haben keine Methode, die direkt zu bestimmen gestattet, ob hier z. B. Cl oder CO_3 mit Na oder mit Ca verbunden ist. Für unsere Zwecke genügt es jedoch zu wissen, wie groß die Zahl der Na - und der Ca -Atome im Salzteil ist. Da schon im Anfang dieses Aufsatzes gezeigt wurde, daß Cl im allgemeinen in solchen Skapolithen, die reicher an Na sind, reichlicher vorkommt, werden bei der Umrechnung der Analysenwerte zu Salz-molekeln zuerst zu den Cl -Atomen die zur Bildung von $NaCl$ nötigen Na -Atome zugeteilt und dann erst ein Überschuß von Cl über Na als $CaCl_2$ berechnet. Ein Überschuß von Na über Cl ist als Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 berechnet, wenn ein Überschuß von CO_2 oder SO_3 über Ca vorhanden ist. In ähnlicher Weise sind CO_2 und SO_3 in erster Linie mit Ca zu $CaCO_3$ oder $CaSO_4$ vereinigt gedacht und nur ein Überschuß von diesen Säureradikalen wurde mit Na vereinigt als Na_2CO_3 oder $CaSO_4$ berechnet (wenn genügend Na nach der Analyse vorhanden ist). Wenn bei der Ausrechnung der Analysen die Zahl der Säureradikale des Salzteils nicht der Zahl der Basenatome der Valenz nach entspricht, ist die Differenz unter den Berechnungsergebnissen angeführt. Dieser Rest kann also aus einer gewissen Zahl Metallatome oder auch aus einer Anzahl Säuremolekeln bestehen. Die in der angegebenen Weise erhaltenen Berechnungsergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

In der Tabelle V sehen wir die Gehalte der analysierten Skapolithe an $NaCl$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 und $CaCl_2$ als Zahl der Molekeln dargestellt. Die Tabelle enthält noch die Summe aller dieser Molekel und diese Summe vermehrt um die Zahl der Na_2CO_3 - und Na_2SO_4 -Molekel. Wenn ein Na_2CO_3 und ein Na_2SO_4 zwei $CaCO_3$ isomorph ersetzen kann, muß diese letzte Zahlenreihe gleich einem Drittel der Silikatmolekel (die Zahlen der vorletzten Spalte) sein. Die Tabelle beleuchtet also ebenfalls die vorher behandelte Frage, ob $CaCO_3$ (bzw. $CaSO_4$) durch Na_2CO_3 oder durch $\frac{1}{2} Na_2CO_3$ (bzw. Na_2SO_4 oder $\frac{1}{2} Na_2SO_4$) ersetzt wird. In den Fällen, wo Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 vorkommen, zeigt es sich auch hier (mit alleiniger Ausnahme der Skapolithe von Riale Fog), daß die Molekelsummen, wenn die Na_2CO_3 - und Na_2SO_4 -Molekel doppelt gerechnet werden, viel besser mit den Zahlen der vorletzten Spalte übereinstimmen als die Summen der »Säuremolekel«. Das Studium der Cl -, CO_2 - und SO_3 -Werte der Analysen zeigt also, daß in der Tat $CaCO_3$ und $CaSO_4$ durch $\frac{1}{2} Na_2CO_3$ und $\frac{1}{2} Na_2SO_4$ ersetzt werden. Dieses Resultat ist dasselbe, zu dem wir durch die Auswertung der Analysenzahlen für die Basen gekommen sind.

Tabelle V.
Zusammensetzung des Salztesiles in Molekel laut vollständigen Analysen.

Fundort	Nr.	$NaCl$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	$CaCl_2$	Summe der Salz- molekel	Summe.w. Na_2 -Mol. verdoppelt	$\frac{1}{2}$ der Silikat- molekel	Rest
Vesuv	106	6	87	—	0	4	—	408	413	409	—
Ersby	107	—	93	—	—	—	—	407 ¹⁾	—	408	$CO_2 = 44$
Laurinkari	108	44	70	48	—	—	3	405	—	408	—
Haliburton	109	52	36	43	—	—	7	408	—	411	—
Grasse Lake	96	—	98	8	—	—	43	414	—	407	$CaO = 4$ $MgO = 3$
Pierrepont	98	59	48	46	—	—	—	423	—	411	—
Macomb	100	84	25	—	—	—	4	410 ²⁾	—	413	$MgO = 3$ $CaO = 39$
St. Lawrence	94	—	68	1	—	—	2	74	—	410	—
Mangjô, dicht	e	9	84	—	8	—	—	404	409	410	$CaO = 4$
Mangjô, krist.	f	34	78	—	—	—	4	413	—	411	$Na_2O = 4$
Nautanen	o	34	66	7	—	—	2	409	414	410	$MgO = 6$
Kanda	a	28	43	—	47	5	—	93	415	412	$SO_3 = 4$
Riale Fog	b	3	39	48	—	4	—	444	418	407	$Na_2O = 11$
Hesselkulla	k	45	48	9	—	49	—	91	410	409	$CaO = 24$, $MgO = 6$
Grasse Lake	l	62	43	5	—	—	—	410	—	409	$CaO = 40$, $Na_2O = 11$
Gouverneur	m	68	40	4	—	—	—	412	—	410	$CaO = 16$, $MgO = 1$
Cardiff	n	34	43	23	—	—	4	404	—	408	$CaO = 6$
Bolton	o	47	91	6	—	—	—	414	—	409	$CaO = 28$, $Na_2O = 8$
Madagaskar	p	54	45	—	—	—	—	99	—	411	$CaO = 15$, $MgO = 24$, $Na_2O = 2$
Laurinkari	q	25	48	16	—	—	—	89	—	411	$CaO = 19$
Diana	r	3	39	—	—	—	39	70	—	412	$MgO = 3$, $Na_2O = 16$
Egg	s	42	44	—	—	—	—	83	—	415	$CaO = 27$, $MgO = 3$, $Na_2O = 9$
Laacher See	t	44	44	29	—	—	—	57	—	410	$SO_3 = 20$
Laacher See	u	44	73	—	—	9	—	96	405	410	

1) Inklusive Rest von CO_2 . 2) In Macomb 400 wurde SO_3 nicht bestimmt.

3) Mit Manzelius' Bestimmung von 3,33 % CO_2 .

In Sundius Bl. Geol. Inst. Upsala 46 (1908).

Wir ersehen weiter aus der Tabelle V, daß die Basen des »Salzteiles« in den 13 ersten Skapolithen von einer äquivalenten oder fast äquivalenten Menge Säureradikale begleitet sind. (Eine Ausnahme bildet St. Lawrence Co.) In Analyse 2 zeigt sich sogar ein kleiner Überschuß an Säure. Nach den Analysen enthalten also diese Skapolithe kein Oxydmejonit.

Die Analysen 14 bis 22 bilden die von Goßner und Brückl publizierte Analysenserie. Der Beitrag dieser Analysenserie zur Lösung der Frage, ob ein Oxydmejonit existiert oder nicht, ist nicht unmittelbar aus der Tabelle ersichtlich. Dank dem ausführlichen Berichte Goßners über die verwendeten Analysenmethoden und über das Analysenmaterial können aber diese Analysen im Detail diskutiert werden. In den Analysen 14 bis 18 finden wir, daß die Zahlen der »Salzmolekel«, die sich aus den Werten der Analysen für Cl , CO_2 und SO_3 berechnen lassen, sehr nahe übereinstimmen mit den Zahlen der Salzmolekel, die aus den Zahlen der Silikatmolekel hervorgehen. So weit sprechen diese Analysen gegen den Oxydmejonit. Aber nach den Analysenwerten enthalten diese Skapolithe im Salzteil einen bemerkenswerten Überschuß von CaO , MgO oder Na_2O über die aus den Säuremengen berechneten »Salzmolekel«, welcher Überschuß als ein Anzeichen der Anwesenheit von Oxydmejonit gedeutet worden ist. Ein solcher Überschuß kann aber nicht als Oxydmejonit berechnet werden, ohne daß man, wie Goßner es gemacht hat, voraussetzt, daß das Natriumchlorid in diesen Skapolithen zum Teil als Na_2Cl_2 auftritt, das heißt, daß hier ein $CaCO_3$ in gewissen Fällen isomorph von zwei $NaCl$ vertreten werden kann. Es ist aber zum mindesten wenig wahrscheinlich, daß $NaCl$ in einigen Skapolithen einem $CaCO_3$, in anderen dagegen einem $\frac{1}{2}$ $CaCO_3$ entsprechen könnte. Wie im ersten Teil dieses Aufsatzes durch die gegebene Zusammenstellung des gesamten Analysenmaterials über die Skapolithe, ohne daß Rücksicht auf die so oft vernachlässigten Bestimmungen von Cl , CO_2 oder SO_3 genommen zu werden brauchte, dargetan wurde, ersetzt in den Skapolithen ein Na ein Ca . Der abnorme Überschuß der diskutierten Analysen an Basen im Salzteil kann daher möglicherweise auf fehlerhaftes Material oder auf Ungenauigkeiten der Analysen zurückgeführt werden. Betreffend Analyse Nr. 14 ist eine solche Annahme sicher berechtigt, da Goßner selbst das Material als dermaßen von Hornblende verunreinigt erklärt, daß er diese Analyse bei seinen Berechnungen wegläßt. Zu der Analyse Nr. 18 ist der Überschuß an CaO so klein (6 Mol. $CaO = 0,35\%$), daß er sich der Größenordnung eines normalen Analysenfehlers nähert, besonders wenn man bedenkt, daß er auf Grund der Berechnungsweise aus einer Differenz zwischen mehreren ana-

lytischen Bestimmungen hervorgeht. Die Analysen 9 bis 22 sind in Bezug auf die Frage nach der Existenz des Oxydmejonits von anderer Art als 14 bis 18. In 19 bis 22 bleibt nämlich die aus den Analysenwerten der Säureradikalen berechnete Summe der Salzmolekel (ohne CaO) hinter dem theoretischen Werte ($\frac{1}{3}$ der Silikatmolekel) zurück. In diesen Analysen wäre die Möglichkeit von Oxydmejonit vorhanden. Die unter »Rest« angeführte Menge von Basen läßt auch die Annahme einer Oxydmejonitkomponente zu. Gegen die Analyse 19, die von demselben Analytiker ausgeführt worden ist wie 14 bis 18, kann, wie gegen die Analysen 14 bis 18, eingewendet werden, daß die Zahl der nach der Analyse berechneten Molekel des Salzteilens, einschließlich CaO , viel größer ist als die theoretische Zahl (135 statt 111), wenn nicht das Vorhandensein der Atomgruppe Na_2Cl_2 angenommen wird. Die Analyse 20 ist vom Skapolith von Laurinkari angefertigt. Der Teil des Skapolithganges von Laurinkari¹⁾, von welchem die schönen Kristalle stammen, ist nur einige Meter lang. Das Mineral ist überall fast gleichartig, nur daß einige Partien der Kristalle oder Kristalldrüsen etwas lichter gefärbt sind als die anderen und dann auch etwas größere Durchsichtigkeit zeigen und im mikroskopischen Präparate fast frei von Einschlüssen sind. Wenn wir die Analyse von Mußnug (bei Goßner) mit der vom Verfasser im Jahre 1914 verfertigten vergleichen, finden wir eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Analysenwerte mit Ausnahme von MgO , für welches Mußnug 0,85% fand gegen 0,17% in der Analyse des Verfassers, und von CO_2 (Mußnug 2,10% und der Verfasser 3,12%). Die 0,85 % MgO entsprechen 21 Molekeln in der Tabelle, und die Verunreinigung durch MgSiO_3 , die der höhere Gehalt an MgO möglicherweise bedeutet, ist groß genug, um den Überschuß der berechneten Zahl der Basenmolekel im Salzteil über die theoretische Menge (127 gegen 111) zu erklären. Der Unterschied im Kohlensäuregehalt mag darauf beruhen, daß die von Goßner verwendete Bestimmungsmethode nicht einwandfrei zu sein scheint. Er verwendet nämlich zum Aufschließen des Skapolithes bei der CO_2 -Bestimmung ein Säuregemisch, das nicht, wie von anderen Autoren vorgeschrieben wird, zum Austreiben gelöster CO_2 aufgekocht wird. Da CO_2 in Salzsäure sehr löslich ist (1 Volum bei 15°), ist das Auskochen der Säure sicher nicht überflüssig. Auch Goßners Verfahren, das Analysenmaterial mit einer 4% HCl -Lösung zu reinigen, kann nicht gutgeheißen werden. Salzsäure, auch sehr verdünnt, greift schon in der Kälte größere Stücke von Skapolith an. Skapolithpulver,

1) Borgström, Die Skapolithlagerstätte von Laurinkari. Bl. Geol. Finl. Nr. 44 (1913).

das gar nicht mit kalter Salzsäure braust und daher frei von Kalzit ist, braust lebhaft mit warmer Säure. Den Kohlensäurebestimmungen in den Analysen 20 bis 22 kann daher nicht eine so entscheidende Bedeutung zugemessen werden, daß man auf sie gestützt erklären könnte, daß die Skapolithe Oxydmejonit führen, da ein solcher Schluß in Gegensatz dazu steht, was aus den Resultaten so vieler anderer Skapolithanalysen hervorgeht.

Betreffs der aufgestellten Frage, ob in den Skapolithen ein Oxydmejonit vorkommt, oder nicht, sehen wir, daß unter den vollständig analysierten Skapolithen die überwiegende Mehrzahl sich als isomorphe Mischungen deuten lassen, unter denen Oxydmejonit nicht vorkommt. Außer einigen der von Goßner publizierten Analysen, die besonders diskutiert wurden, gibt es nur eine einzige, St. Lawrence Co in der Tabelle V, die bei der Berechnung zu einem merklichen Gehalt an Oxydmejonit führt. Man kann daher sagen, daß die Existenz eines Oxydmejonits sich nicht mit den Resultaten der Analysen der Skapolithe vereinbaren läßt.

Zusammenfassung.

4. Die klassische Hypothese Tschermaks kann insoweit als vollständig gültig betrachtet werden, daß die Skapolithe isomorphe Mischungen von folgendem Typus sind:



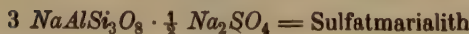
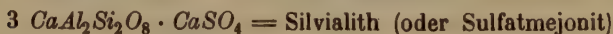
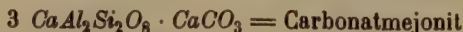
wo das Albitmolekel, $NaAlSi_3O_8$, von einem Anorthitmolekel, $CaAlSi_2O_8$ isomorph vertreten wird.

Statt $NaCl$ kann in den Skapolithen $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, $\frac{1}{2} Na_2CO_3$ oder $\frac{1}{2} Na_2SO_4$ eintreten. Na und Ca ersetzen sich hier gegenseitig Atom für Atom, nicht Valenz für Valenz.

2. Es existiert kein Oxydmejonit.

3. Die Skapolithe mit viel Albitsilikat enthalten im allgemeinen mehr Cl und mehr Na im Salzteil als die Anorthitreichen; aber es gibt viele Ausnahmen von dieser Regel.

4. Die chemischen Formeln der Skapolithkomponenten sind:



Da aber die isomorphen Variationen im »Salzteil« zum Teil unabhängig von den Variationen im Silikatteil sind, sind auch Verbindungen wie $3 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ oder $3 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ denkbar. Verbindungen mit $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ oder $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ enthalten nur etwa halb soviel SO_3 oder CO_2 als Verbindungen mit CaSO_4 oder CaCO_3 , weshalb solche Skapolithe, wenn deren Analysen nach der alten (unrichtigen) Formel, $3 \text{Silikat} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ resp. $3 \text{Silikat} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, berechnet wurden, immer zu wenig Säure ergaben und daher irrtümlicherweise zu der Annahme eines Oxydmejonites führten.

Der Verfasser hat den meistens unbedeutenden Wassergehalt der Skapolithe nicht diskutieren wollen, da die Variationen im Wassergehalt in keinem regelmäßigen Zusammenhang mit denen anderer Bestandteile stehen.

Eingegangen den 27. November 1930.

Über den Kristallbau des $B_{10}H_{14}$.

Von

H. Möller in Düsseldorf.

Mitteilung aus der Röntgenabteilung des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Gang der Untersuchung	504
1. Makroskopische Symmetriestimmung	504
a) Wachstums habitus und goniometrische Vermessung	504
b) Ätzgrübchen	504
2. Röntgeninterferenzversuche	504
a) Elementares Parallelepiped	502
b) Raumgruppendifkussion	502
c) Intensitäten der Interferenzen	504
d) Beziehungen zwischen den Koordinaten der Basisatome	504
3. Erörterung des Kristallbaues	507
4. Erörterung des Molekülbaues	507
II. Experimentelle Belege	509
1. Vermessung auf dem Reflexionsgoniometer	509
2. Übersicht der Vermessungen aus Schichtlinienaufnahmen	510
3. Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [100]-Äquator	510
4. Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [010]-Äquator	511
5. Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [001]-Äquator	511
6. Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [001]-1. Schichtlinie	512
7. Schema der Intensitäten für (0kl) aus der Röntgengoniometeraufnahme [100]-Äquator	513
8. Schema der Intensitäten für (h0l) aus der Röntgengoniometeraufnahme [010]-Äquator	513
9. Schema der Intensitäten für (hk0) aus der Röntgengoniometeraufnahme [001]-Äquator	514
10. Schema der Intensitäten für (hkl) aus der Röntgengoniometeraufnahme [001]-1. Schichtlinie	515
III. Zusammenfassung	515

Die Kristallbaubestimmung des $B_{10}H_{14}$ wurde vom Verfasser gelegentlich der von A. Stock und E. Pohland¹⁾ im hiesigen Chemischen Institut unternommenen Darstellung und chemischen Untersuchung dieses Borhydrids ausgeführt. Ein kurzer Bericht

¹⁾ A. Stock und E. Pohland, Borwasserstoffe XII, Zur Kenntnis des $B_{10}H_{14}$. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 90. 1929.

des Verfassers über die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchung ist bereits in der genannten Mitteilung von Stock und Pohland enthalten. Die ausführliche Mitteilung des Ganges der Untersuchung und der Ergebnisse mit den experimentellen Belegen, die aus äußeren Gründen verzögert wurde, soll nunmehr hiermit nachgeholt werden.

I. Gang der Untersuchung.

1. Makroskopische Symmetriestimmung.

a) Wachstumshabitus und goniometrische Vermessung. Die von Stock und Pohland durch Sublimation gezüchteten Kristalle waren vollkommen klar und farblos; sie waren durchweg recht gut ausgebildet und zeigten meist sehr glatte Flächen, die bei der Vermessung am Reflexionsgoniometer gute Reflexe gaben. Die Abmessungen betrugen in der als c -Achse gewählten Richtung etwa 4 bis 4,5 mm, in den Richtungen senkrecht dazu etwa 0,4 bis 0,3 mm. Der Habitus kann also als nadelig bis säulig nach der c -Achse bezeichnet werden. Die Kristalle waren meist, aber nicht immer, mit einem Ende der c -Achse aufgewachsen.

Die Vermessung am zweikreisigen Reflexionsgoniometer (vgl. Tabelle 1) ergab rhombische Symmetrie mit dem Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,6935:1:0,2728.$$

Beobachtet wurden die Kristallformen $\{010\}$, $\{110\}$ und $\{021\}$, gelegentlich als schmale Leisten auch $\{100\}$ und $\{001\}$, in einer Ausbildung, die, von den durch die Aufwachsung bedingten Störungen abgesehen, der rhombisch-bipyramidalen Symmetrieklasse V_h entsprach.

b) Ätzgrübchen. Beim Liegen an der Luft bildeten sich durch allmähliche Verdampfung des Kristalls Ätzgrübchen aus, die unter dem Mikroskop gut beobachtet werden konnten. Die Form der Ätzgrübchen bewies deutlich das Vorhandensein von Symmetrieebenen (100) , (010) und (001) . Durch diesen Befund werden die Symmetrieklassen V und C_{2v} ausgeschlossen; $B_{10}H_{14}$ kristallisiert in der rhombisch-bipyramidalen Symmetrieklasse V_h .

2. Röntgeninterferenzversuche.

Die Durchführung von Röntgeninterferenzaufnahmen war erschwert durch die im Röntgenlicht stark beschleunigte Verdampfung der Kristalle, die auf geringe Erwärmung des Kristalls über die Temperatur der Umgebung durch Absorption von Röntgenstrahlung zurückzuführen ist. Der luftdichte Abschluß durch ein Röhrchen aus Cellon war zwecklos, da der Kristall auf die kälteren Röhrchenwände hinübersublimierte. Nachdem der Versuch, den Kristall mit einem Lack zu überziehen wegen

der Löslichkeit des $B_{10}H_{14}$ in allen versuchten Lacken ebenfalls fehlgeschlagen war, führte schließlich Eintauchen des Kristalls in geschmolzenes Bienenwachs bei etwa 60°C zum Ziel. Die Aufnahmen wurden dann so durchgeführt, daß der Kristall zunächst ohne Schutzschicht auf dem Reflexionsgoniometer möglichst rasch in die jeweils nötige Justierung eingestellt, danach mit Bienenwachs überzogen und mit dem Goniometerkopf auf die Interferenzkamera übertragen wurde.

a) Elementares Parallelepiped. Zur Ermittlung des elementaren Parallelepipeds wurden Schichtlinienaufnahmen durchgeführt, bei denen der Reihe nach die drei rhombischen Achsen in die Drehachse eingestellt wurden (vgl. die Übersicht in Tabelle 2). Es ergaben sich die Translationsperioden $T_{100} = a = 14,44 \text{ \AA}$, $T_{010} = b = 20,78 \text{ \AA}$, $T_{001} = c = 5,65 \text{ \AA}$. Der Vergleich mit der Dichte $s = 0,94^1)$ führt auf

$$n = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot s \cdot N_L}{M} = 7,83 \sim 8$$

Formelgewichte $B_{10}H_{14}$ in diesem Elementarkörper. Die Rückberechnung aus $n = 8,0$ und dem oben angegebenen Achsenverhältnis ergibt als genauere Werte der Kantenlängen

$$a = 14,46 \text{ \AA},$$

$$b = 20,85 \text{ \AA},$$

$$c = 5,69 \text{ \AA}.$$

b) Raumgruppendifkussion. Für die Aufsuchung der Auslöschungsgesetze zur Bestimmung der Raumgruppe wurden wegen ihrer eindeutigen Indizierbarkeit Aufnahmen mit dem Weissenbergschen Röntgengoniometer herangezogen (Tabelle 3—10). Eine Übersicht der bei den einzelnen Aufnahmen verwendeten Kristalljustierungen und Schichtlinienausblendungen gibt die folgende Tabelle. Die in der Tabelle angeführten Auslöschungen, die sich alle auf ein sehr reiches experimentelles Material stützen (vgl. Tabelle 7—10), lassen sich in die angegebenen Auslöschungsbedingungen (I)—(IV) zusammenfassen. Der Vergleich mit einer Auslöschungstabelle²⁾ zeigt jedoch, daß die Bedingungen (III) und (IV) als gesetzmäßige Auslöschungen im rhombischen System nicht möglich sind, daß vielmehr nur die Bedingungen (I) und (II) gesetzmäßig erfüllt sein können.

1) A. Stock und E. Pohland, loc. cit. S. 93.

2) Vgl. z. B. P. Niggli, Geom. Krist. des Diskont., 493 ff., Leipzig 1949. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, 387 ff., Leipzig 1926. R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 61, 484. 1935.

Drehachse	Schichtlinie	Beobachtbare Interferenzflecken	Beobachtete Auslöschungen
[100]	0	$(0kl)$	$\left\{ \begin{array}{l} (0kl) \text{ für } k \text{ ungerade} \\ (00l) \text{ für } l \text{ ungerade} \\ (0kl) \text{ für } \frac{k}{2} + l \text{ ungerade} \\ (0k0) \text{ für } k \neq 4n \\ (h0l) \text{ für } h \text{ ungerade} \\ (00l) \text{ für } l \text{ ungerade} \end{array} \right.$
[010]	0	$(h0l)$	$\left\{ \begin{array}{l} (h0l) \text{ für } \frac{h}{2} + l \text{ ungerade} \\ (h00) \text{ für } h \neq 4n \\ (hkl) \text{ für } h \text{ ungerade} \\ (hkl) \text{ für } k \text{ ungerade} \\ (h00) \text{ für } h \neq 4n \\ (0k0) \text{ für } k \neq 4n \end{array} \right.$
[001]	0	(hkl)	$\left\{ \begin{array}{l} (hkl) \text{ für } h \text{ ungerade} \\ (hkl) \text{ für } k \text{ ungerade} \\ (h00) \text{ für } h \neq 4n \\ (0k0) \text{ für } k \neq 4n \end{array} \right.$
[001]	1	(hkl)	(hkl) für $h + k$ ungerade

Zusammenfassung der beobachteten Auslöschungen:

- (I) (hkl) für $h + k$ ungerade. (III) $(h0l)$ für $\frac{h}{2} + l$ ungerade.
 (II) (hkl) für h oder k ungerade. (IV) $(0kl)$ für $\frac{k}{2} + l$ ungerade.

Für die Ermittlung der Raumgruppe aus dem gefundenen Auslöschungsgesetz ist noch zu berücksichtigen, daß unsere Achsenwahl nicht mit der bei der Aufstellung der Raumgruppe getroffenen Achsenwahl übereinzustimmen braucht. Durch Permutation der Achsen ergeben sich drei verschiedene Formulierungen unserer beiden Auslöschungsbedingungen, die wir getrennt zu diskutieren haben.

Formulierung 1: Ausgelöscht ist 1. (hkl) für $h + k$ ungerade;
 2. (hkl) für h oder k ungerade.

Das Gesetz ist kennzeichnend für die Raumgruppe V_h^{21} .

Formulierung 2: Ausgelöscht ist 1. (hkl) für $k + l$ ungerade;
 2. $(0kl)$ für k oder l ungerade.

Das Gesetz ist kennzeichnend für die Raumgruppe C_{2v}^{15} .

Formulierung 3: Ausgelöscht ist 1. (hkl) für $h + l$ ungerade;
 2. $(h0l)$ für h oder l ungerade.

Das Gesetz wird von keiner Raumgruppe gefordert.

Als mögliche Raumgruppen ergeben sich so unter Berücksichtigung der Auslöschungen allein die Raumgruppen V_h^{21} und C_{2v}^{15} , die sich im Röntgenexperiment weder in den Auslöschungen, noch in der Symmetrie des Interferenzbildes unterscheiden. Da jedoch die Kristallklasse C_{2v} mit der beobachteten Symmetrie der Ätzgrübchen nicht verträglich ist, scheidet

C_{2v}^{15} als mögliche Raumgruppe aus; die Raumgruppe des $B_{10}H_{14}$ ist damit eindeutig bestimmt als V_h^{21} ; das Translationsgitter ist das basisflächenzentrierte rhombische Gitter Γ'_0 .

c) Intensitäten der Interferenzen. Die Schwärzungen der Interferenzflecken auf den Röntgengoniometeraufnahmen wurden nach Schätzung mit dem Auge in eine 10-stufige Skala eingereiht. Die beobachteten Intensitätsstufen sind mit römischen Ziffern in den Tabellen 7–10 verzeichnet. Da sich bei den leichten Bor-Atomen der Einfluß der Absorption an Ecken und Kanten nicht störend bemerkbar macht, sind die Intensitäten auf ein und demselben Film sehr gut vergleichbar. Es zeigt sich das an der stets gleichen Schwärzung gleichwertiger Interferenzflecken, die auf einem Film im allgemeinen mit der Zähligkeit 4 auftreten. Dagegen gelang es, vor allem wegen der verschiedenen Größe der verfügbaren Kristalle, nicht gut, alle Aufnahmen mit gleicher Intensität aufzunehmen. Der Anschluß der einzelnen Aufnahmen aneinander erfolgte mit Hilfe der auf mehreren Aufnahmen gleichzeitig vorkommenden Interferenzflecken; die Intensitätsangaben der Tabellen 7–10 sind auf die Intensitäten solcher Interferenzen bezogene Werte.

Besonders auffällig bezüglich der Verteilung der Intensitäten ist das Verhalten der Flächen $(h0l)$ und $(0kl)$. Wie bereits angegeben, konnten keine Reflexionen dieser Flächen aufgefunden werden, deren Indizes die Bedingung $\frac{h}{2} + l = \text{ungerade}$ (bzw. $\frac{k}{2} + l = \text{ungerade}$) erfüllen (vgl. die Tabelle der Auslöschungen auf S. 503 und Tabelle 7 und 8). Die »Auslöschung« dieser Interferenzen ist nicht gesetzmäßig durch die Symmetrieverhältnisse der Raumgruppe bedingt, sondern ist als außerordentlich starke Schwächung aufzufassen, die durch die spezielle gegenseitige Lage der einzelnen Atome hervorgerufen wird.

d) Beziehungen zwischen den Koordinaten der Basisatome. Das Symmetriegerüst der Raumgruppe V_h^{21} verlangt zwischen den Koordinaten der Atome in allgemeiner Punktlage folgende vier Beziehungen¹⁾:

$$1. \begin{cases} q_1^{2(v+1)} = q_1^{2v+1} + \frac{1}{2} \\ q_2^{2(v+1)} = q_2^{2v+1} + \frac{1}{2} \\ q_3^{2(v+1)} = q_3^{2v+1} \end{cases} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$2. \begin{cases} q_1^{4v+3} = q_1^{4v+1} \\ q_2^{4v+3} = q_2^{4v+1} + \frac{1}{2} \\ q_3^{4v+3} = -q_3^{4v+1} \end{cases} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

1) q_k^l bedeutet die Koordinaten des k -ten Basisatoms.

$$3. \begin{cases} \varrho_1^{8\nu+5} = -\varrho_1^{8\nu+1} \\ \varrho_2^{8\nu+5} = -\varrho_2^{8\nu+1} \\ \varrho_3^{8\nu+5} = \varrho_3^{8\nu+1} \end{cases} \nu = 0, 1, 2, \dots$$

$$4. \begin{cases} \varrho_1^{16\nu+9} = -\varrho_1^{16\nu+1} \\ \varrho_2^{16\nu+9} = \varrho_2^{16\nu+1} \\ \varrho_3^{16\nu+9} = -\varrho_3^{16\nu+1} \end{cases} \nu = 0, 1, 2, \dots$$

Die angeschriebenen Beziehungen 1. und 2. führen dabei auf die beobachteten gesetzmäßigen Auslöschungen (I) (hkl für $h+k$ ungerade) und (II) ($hk0$ für h oder k ungerade). Die nicht von der Raumgruppe geforderten Auslöschungsbedingungen (III) und (IV) für die Flächen ($h0l$) und ($0kl$) benutzen wir zur Ableitung weiterer Beziehungen zwischen den Koordinaten der Basisatome. Wir verwenden dafür das von H. Seyfarth¹⁾ angegebene Verfahren und schreiben dazu die beiden Auslöschungsbedingungen in der Form: Die Interferenz (hkl) ist ausgelöscht, wenn

$$\text{Bedingung (III)} \begin{cases} h \equiv 2r_1 \pmod{4} \\ k \equiv 0 \pmod{0} \\ l \equiv (1-r_1) \pmod{2} \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} h \\ k \\ l \end{matrix}} \right\} r_1 \text{ eine beliebige Zahl,}$$

$$\text{Bedingung (IV)} \begin{cases} h \equiv 0 \pmod{0} \\ k \equiv 2r_1 \pmod{4} \\ l \equiv (1-r_1) \pmod{2} \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} h \\ k \\ l \end{matrix}} \right\} r_1 \text{ eine beliebige Zahl.}$$

Die Durchführung der Rechnung ergibt zu den angeschriebenen vier Beziehungen die weiteren

$$5. \begin{cases} \varrho_1^{32\nu+17} = \varrho_1^{32\nu+1} + \frac{1}{4} \\ \varrho_2^{32\nu+17} = \varrho_2^{32\nu+1} + c_1 \\ \varrho_3^{32\nu+17} = \varrho_3^{32\nu+1} + \frac{1}{2} \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} \varrho_1 \\ \varrho_2 \\ \varrho_3 \end{matrix}} \right\} \begin{aligned} &\nu = 0, 1, 2, \dots \\ &c_1 = \text{beliebige Konstante} \end{aligned}$$

$$6. \begin{cases} \varrho_1^{64\nu+33} = \varrho_1^{64\nu+1} + c_2 \\ \varrho_2^{64\nu+33} = \varrho_2^{64\nu+1} + \frac{1}{4} \\ \varrho_3^{64\nu+33} = \varrho_3^{64\nu+1} + \frac{1}{2} \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} \varrho_1 \\ \varrho_2 \\ \varrho_3 \end{matrix}} \right\} \begin{aligned} &\nu = 0, 1, 2, \dots \\ &c_2 = \text{beliebige Konstante.} \end{aligned}$$

Durch die Beziehungen 4. bis 6., in denen die beobachteten Auslöschungen und das Symmetriegerüst der Raumgruppe für die Ableitung der Atomlagen erschöpfend verwertet sind, wird die folgende 64-zählige Punktlage mit fünf Parametern $m_1 = \varrho_1^1$; $n_1 = \varrho_2^1$; $p_1 = \varrho_3^1$; $m_2 = \varrho_1^{33}$; $n_2 = \varrho_2^{17}$ definiert:

¹⁾ H. Seyfarth, Strukturfaktor, Auslöschungsgesetz und Molekülzahl der Basis. Z. Krist. **67**, 434. 1928. H. Seyfarth, Z. Krist. **67**, 422. 1928. H. Seyfarth, Z. Krist. **67**, 595. 1928.

1. m_1	n_1	p_1	33. m_2	$n_1 + \frac{1}{2}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
2. $m_1 + \frac{1}{2}$	$n_1 + \frac{1}{2}$	p_1	34. $m_2 + \frac{1}{2}$	$n_1 + \frac{3}{4}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
3. m_1	$n_1 + \frac{1}{2}$	\bar{p}_1	35. m_2	$n_1 + \frac{3}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
4. $m_1 + \frac{1}{2}$	n_1	\bar{p}_1	36. $m_2 + \frac{1}{2}$	$n_1 + \frac{1}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
5. \bar{m}_1	\bar{n}_1	p_1	37. \bar{m}_2	$\bar{n}_1 + \frac{3}{4}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
6. $\bar{m}_1 + \frac{1}{2}$	$\bar{n}_1 + \frac{1}{2}$	p_1	38. $\bar{m}_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{n}_1 + \frac{1}{4}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
7. \bar{m}_1	$\bar{n}_1 + \frac{1}{2}$	\bar{p}_1	39. \bar{m}_2	$\bar{n}_1 + \frac{1}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
8. $\bar{m}_1 + \frac{1}{2}$	\bar{n}_1	\bar{p}_1	40. $\bar{m}_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{n}_1 + \frac{3}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
9. \bar{m}_1	n_1	\bar{p}_1	41. \bar{m}_2	$n_1 + \frac{1}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
10. $\bar{m}_1 + \frac{1}{2}$	$n_1 + \frac{1}{2}$	\bar{p}_1	42. $\bar{m}_2 + \frac{1}{2}$	$n_1 + \frac{3}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
11. \bar{m}_1	$n_1 + \frac{1}{2}$	p_1	43. \bar{m}_2	$n_1 + \frac{3}{4}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
12. $\bar{m}_1 + \frac{1}{2}$	n_1	p_1	44. $\bar{m}_2 + \frac{1}{2}$	$n_1 + \frac{1}{4}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
13. m_1	\bar{n}_1	\bar{p}_1	45. m_2	$\bar{n}_1 + \frac{3}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
14. $m_1 + \frac{1}{2}$	$\bar{n}_1 + \frac{1}{2}$	p_1	46. $m_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{n}_1 + \frac{1}{4}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$
15. m_1	$\bar{n}_1 + \frac{1}{2}$	p_1	47. m_2	$\bar{n}_1 + \frac{1}{4}$	$p_1 + \frac{1}{2}$
16. $m_1 + \frac{1}{2}$	\bar{n}_1	p_1	48. $m_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{n}_1 + \frac{3}{4}$	$p_1 - \frac{1}{2}$
17. $m_1 + \frac{1}{4}$	n_2	$p_1 + \frac{1}{2}$	49. $m_2 + \frac{1}{4}$	$n_2 + \frac{1}{4}$	p_1
18. $m_1 + \frac{3}{4}$	$n_2 + \frac{1}{2}$	$p_1 + \frac{1}{2}$	50. $m_2 + \frac{3}{4}$	$n_2 + \frac{3}{4}$	p_1
19. $m_1 + \frac{1}{4}$	$n_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	51. $m_2 + \frac{1}{4}$	$n_2 + \frac{3}{4}$	\bar{p}_1
20. $m_1 + \frac{3}{4}$	n_2	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	52. $m_2 + \frac{3}{4}$	$n_2 + \frac{1}{4}$	\bar{p}_1
21. $\bar{m}_1 + \frac{3}{4}$	\bar{n}_2	$p_1 + \frac{1}{2}$	53. $\bar{m}_2 + \frac{3}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{3}{4}$	p_1
22. $\bar{m}_1 + \frac{1}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{2}$	$p_1 + \frac{1}{2}$	54. $\bar{m}_2 + \frac{1}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{4}$	p_1
23. $\bar{m}_1 + \frac{3}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	55. $\bar{m}_2 + \frac{3}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{4}$	\bar{p}_1
24. $\bar{m}_1 + \frac{1}{4}$	\bar{n}_2	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	56. $\bar{m}_2 + \frac{1}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{3}{4}$	\bar{p}_1
25. $\bar{m}_1 + \frac{3}{4}$	n_2	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	57. $\bar{m}_2 + \frac{3}{4}$	$n_2 + \frac{1}{4}$	\bar{p}_1
26. $\bar{m}_1 + \frac{1}{4}$	$n_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	58. $\bar{m}_2 + \frac{1}{4}$	$n_2 + \frac{3}{4}$	\bar{p}_1
27. $\bar{m}_1 + \frac{3}{4}$	$n_2 + \frac{1}{2}$	$p_1 + \frac{1}{2}$	59. $\bar{m}_2 + \frac{3}{4}$	$n_2 + \frac{1}{4}$	p_1
28. $\bar{m}_1 + \frac{1}{4}$	n_2	$p_1 + \frac{1}{2}$	60. $\bar{m}_2 + \frac{1}{4}$	$n_2 + \frac{3}{4}$	p_1
29. $m_1 + \frac{1}{4}$	\bar{n}_2	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	61. $m_2 + \frac{1}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{3}{4}$	\bar{p}_1
30. $m_1 + \frac{3}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{2}$	$\bar{p}_1 + \frac{1}{2}$	62. $m_2 + \frac{3}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{4}$	\bar{p}_1
31. $m_1 + \frac{1}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{2}$	$p_1 + \frac{1}{2}$	63. $m_2 + \frac{1}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{1}{4}$	p_1
32. $m_1 + \frac{3}{4}$	\bar{n}_2	$p_1 + \frac{1}{2}$	64. $m_2 + \frac{3}{4}$	$\bar{n}_2 + \frac{3}{4}$	p_1

Durch spezielle Wahl der Parameter ($0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4}$) kann die Punktlage auch die Zähligkeiten 32 oder 46 annehmen. Da in der Basiszelle 80 Boratome unterzubringen sind, müssen die Parameter so gewählt werden, daß sich die Zahl 80 irgendwie als Summe der Zähligkeiten 64, 32, 46 ergibt. In der vorliegenden Mitteilung muß jedoch auf die weitere Bestimmung der Atomlagen verzichtet werden, da bei der immer noch verbleibenden großen Zahl von Möglichkeiten für die Wahl der Parameter der erreichbare Wahrscheinlichkeitsgrad der Strukturbestimmung den dafür erforderlichen Zeitaufwand nicht rechtfertigen würde.

3. Erörterung des Kristallbaues.

Da die vollständige Berechnung der Atomlagen nicht gelungen ist, stützen wir uns bei der Erörterung des Kristallbaues auf die Weissenbergsche Theorie¹⁾, die uns allein aus den Symmetrieeigenschaften des Kristalls auch ohne Kenntnis der Atomparameter wesentliche Aussagen über Kristallbau und Molekülbau einer Substanz ermöglicht.

Das Molekül $B_{10}H_{14}$ kann nach der chemischen Erfahrung im Kristall nicht dissoziiert sein; es liegt also ein Molekülgitter vor, dessen Mikrobausteine alle gleich sind und je aus einem oder mehreren Molekülen $B_{10}H_{14}$ bestehen. Den Inhalt des elementaren Parallelepipeds haben wir zu acht Formelgewichten $B_{10}H_{14}$ bestimmt; da in der eindeutig ermittelten Raumgruppe V_h^{21} des $B_{10}H_{14}$ Mikrobausteine nur in vierzähligen Lagen lokalisiert werden können²⁾, so müssen im einzelnen Mikrobaustein zwei Formelgewichte $B_{10}H_{14}$ enthalten sein. Dieser Schluß auf den Inhalt der Mikrobausteine ist eindeutig: es sind im Kristall je zwei Moleküle $B_{10}H_{14}$ zu einem Bimolekül assoziiert.

Ein eindeutiger Schluß auf die Symmetrie des Bimoleküls ist dagegen nicht möglich, da in der Raumgruppe V_h^{21} vierzählige Lagen mit verschiedener Eigensymmetrie vorkommen, und da wir nicht entscheiden können, welche dieser Lagen von den Mikrobausteinen besetzt ist. Danach bleiben für die Symmetrie des Bimoleküls die Möglichkeiten V , C_{2h} und C_{2v} offen. Eine zuverlässige Entscheidung für eine dieser Symmetriemöglichkeiten kann nur durch die Bestimmung der Atomlagen getroffen werden.

Aus der jedenfalls vierzähligen Symmetrie des Bimoleküls folgt für das Molekül einfachen Gewichts eine mindestens zweizählige Symmetrie, doch kann auch hier zwischen den formalen Möglichkeiten C_i , C_2 und C_s nicht entschieden werden.

4. Erörterung des Molekülbaues.

Über den Bau des Moleküls können wir, da weder die Atomparameter noch die Symmetrie des Moleküls erschöpfend bekannt sind, nur wenig aussagen. Lediglich aus der Raumerfüllung können wir Schlüsse auf den Bau des Moleküls ziehen.

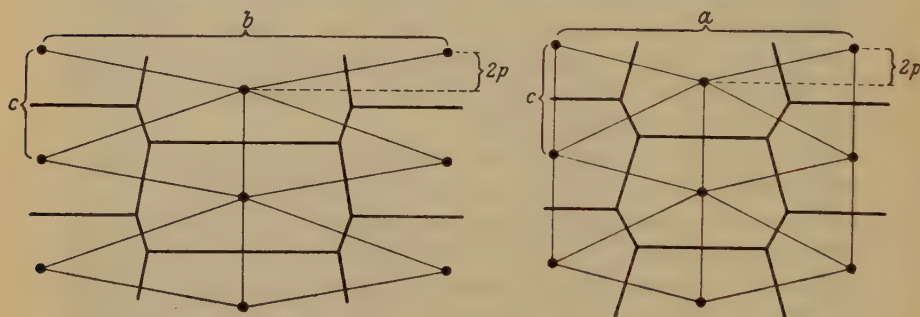
Aus den bei H. Mark l. c. angegebenen Koordinaten der vierzähligen Punktlagen in der Raumgruppe V_h^{21} ergibt sich, daß die Schwerpunkte der Mikrobausteine, falls diesen die Eigensymmetrie V oder C_{2h} zukommt,

1) K. Weissenberg, Z. Physik **34**, 406, 420, 433. 1925. K. Weissenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 4526. 1926. A. Reis, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 4553. 1926.

2) H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Tabelle 52, S. 454 ff. Leipzig 1926.

ein einfaches rhombisches Gitter bilden mit den Kantenlängen $\frac{a}{2} = 7,23 \text{ \AA}$, $\frac{b}{2} = 10,43 \text{ \AA}$, $c = 5,69 \text{ \AA}$. Für den Fall der Molekülsymmetrie V oder C_{2h} gibt demnach das Parallelepiped mit diesen Kantenlängen nach Form und Inhalt den Raum an, der für einen Mikrobaustein (Bimolekül) zur Verfügung steht.

Im Falle der Eigensymmetrie C_{2v} liegen die Schwerpunkte der Mikrobausteine in den Gitterpunkten $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} p]$ $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \bar{p}]$ $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} p]$ $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \bar{p}]$. Das Hauptgitter der Mikrobausteine ist also hier mit einem Parameter p behaftet, der die Lage der Mikrobausteine auf den entsprechenden zweizähligen Achsen regelt. In Fig. 4 ist der für die Molekülsymmetrie C_{2v} bei



a) Projektion auf die (100)-Ebene.

b) Projektion auf die (010)-Ebene.

Fig. 4. Darstellung des Molekülbereichs für die Molekülsymmetrie C_{2v} .

$p = \frac{c}{6}$ resultierende Molekülbereich in Projektion auf die Ebenen (100) und (010) dargestellt. Die Darstellung, die wohl keiner besonderen Erklärung bedarf, zeigt, daß der Molekülbereich von dem oben für den Fall der Molekülsymmetrie V oder C_{2h} angegebenen Quader in seinen Abmessungen nur unwesentlich abweicht, weil der Parameter p gegen $\frac{a}{2}$ und $\frac{b}{2}$ stets verhältnismäßig klein bleiben muß (die größte Abweichung ergibt sich für $p = \frac{c}{4} = 1,42 \text{ \AA}$).

Wir dürfen als sicher annehmen, daß in den angegebenen möglichen Molekülbereichen die beiden zum Bimolekül assoziierten Moleküle $B_{10}H_{14}$ nicht in Richtung ihrer längsten Erstreckung hintereinander, sondern irgendwie neben- oder übereinander angeordnet sind, so daß also der größte Durchmesser des Bereichs nach Abzug eines angemessenen intramolekularen Zwischenraumes für die längste Erstreckung eines Moleküls ausgenutzt werden kann. Der Atomradius des Boratoms, der bisher nicht

mit Sicherheit bestimmt worden ist, dürfte höchstwahrscheinlich mit etwa $0,95 \text{ \AA}$ ungefähr in der Mitte zwischen den Radien des Kohlenstoff- und des Berylliumatoms liegen. G. Hägg¹⁾ begründet diese Annahme in einer neuen Untersuchung über die Struktur des Eisenborides Fe_2B sehr eingehend. Aus seinem Strukturvorschlag für dieses Borid ermittelt er den Boratomradius zu $0,97 \text{ \AA}$. Bei dieser Größe des Boratoms ist es unmöglich, eine gerade Kette von zehn Boratomen, die etwa 19 \AA lang sein würde, in unserer Zelle unterzubringen. Wenn also, wie Stock und Pohland²⁾ nach dem chemischen Verhalten vermuten, tatsächlich eine Kettenstruktur vorliegt, so muß die Kette stark geknickt oder gebogen sein.

Eine durchaus mögliche Raumerfüllung ergibt sich aber auch für eine Doppelringstruktur, wie sie etwa im Naphthalin vorliegt. Man könnte hier die beiden assoziierten Moleküle »übereinander« mit der wahrscheinlich etwas gefalteten Ringebene in der a - b -Achsenenebene anordnen. Eine sichere Entscheidung darüber, ob Kettenstruktur oder Ringschluß vorliegt, ist auf Grund der vorliegenden Kristallbaudaten leider nicht möglich.

II. Experimentelle Belege.

Tabelle 1.

Vermessung auf dem Reflexionsgoniometer.

Fläche	Polabstand ϱ	Azimut φ	Signalbild	
			Intensität	Schärfe
(004)	$0^\circ 00'$	—	schwach	scharf
(040)	270 40	$90^\circ 00'$	stark	mittel
(0 $\bar{7}$ 0)	270 00	269 55	schwach	mittel
(400)	270 42	359 57	schwach	scharf
($\bar{7}$ 00)	270 05	480 08	schwach	scharf
(410)	270 47	34 42	stark	mittel
(4 $\bar{7}$ 0)	270 00	325 44	stark	scharf
($\bar{7}$ $\bar{4}$ 0)	270 00	244 44	stark	sehr scharf
($\bar{4}$ 10)	270 40	445 49	stark	scharf
(024)	28 30	270 06	stark	scharf
(0 $\bar{2}$ 4)	28 46	90 03	stark	scharf

Anmerkung zu Tabelle 1: Die Tabelle gibt die Werte ϱ (Polabstand) und φ (Azimut), die bei der Vermessung eines Kristalls gefunden wurden. Der Berechnung des Achsenverhältnisses wurden die durch Mittelung aus mehreren Vermessungen gewonnenen Winkel $(040):(410) = 55^\circ 40'$ und $(004):(044) = 28^\circ 37'$ zugrunde gelegt. Es folgt daraus

$$a:b:c = 0,6935:4:0,2728.$$

1) G. Hägg, Z. physikal. Chem. (B) **11**, 452. 1930.

2) Loc. cit., S. 99.

Tabelle 2.

Übersicht der Vermessungen aus Schichtlinienaufnahmen.

Drehachse [uvw]	Schichtlinien- abstand in mm	[T _{uvw}] in Å		
		beobachtet		rück- berechnet
		einzeln	Mittel	
[100]	2e ₂ = 44,5	44,46	44,44	44,46
	2e ₃ = 22,6	44,42		
	2e ₄ = 34,5	44,46		
	2e ₆ = 56,0	44,42		
[010]	2e ₁ = 5,0	20,7	20,78	20,85
	2e ₂ = 10,0	20,8		
	2e ₃ = 15,3	20,7		
	2e ₄ = 20,8	20,7		
	2e ₅ = 26,5	20,9		
	2e ₆ = 33,0	20,9		
	2e ₈ = 49,5	20,7		
	2e ₁₀ = 73,5	20,8		
[001]	2e ₁ = 19,0	5,62	5,65	5,69
	2e ₂ = 43,0	5,68		

Filmradius $r = 33,4 \text{ mm}$, $\lambda = 4,54 \text{ Å}$ (Cu-K_α).

Tabelle 3.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [100]-Äquator.

Interferenz (0kl)	2φ _{0kl} beobachtet in mm	sin θ _{0kl}		η _{0kl} - η _{0k̄l} in Graden	
		beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
(004)	102,0	0,543	0,544	—	—
(006)	170,5	0,816	0,812	—	—
(040)	26,0	0,147	0,148	179,6	180,0
(080)	55,0	0,302	0,296	179,5	
(024)	27,5	0,155	0,154	56,9	57,2
(042)	55,3	0,307	0,308	56,3	
(023)	75,7	0,414	0,412	20,0	20,6
(025)	133,2	0,684	0,681	12,0	12,4
(044)	106,0	0,565	0,562	30,0	30,4
(064)	46,0	0,257	0,259	116,0	117,0
(065)	140,5	0,713	0,711	35,5	36,2
(082)	72,3	0,397	0,400	94,0	95,0
(0 10 4)	70,4	0,388	0,393	139,0	139,6
(0 14 3)	126,0	0,654	0,656	102,0	103,6
(0 20 4)	207,5	0,922	0,917	108,0	107,4
(0 22 3)	204,3	0,915	0,908	127,0	126,8

Tabelle 4.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [040]-Äquator.

Interferenz ($h\ 0\ l$)	$2\varphi_{h0l}$ beob. mm	$\sin \vartheta_{h0l}$		$\eta_{h0l} - \eta_{h0\bar{l}}$ in Graden	
		beob.	ber.	beob.	ber.
(400)	38,2	0,214	0,216	—	—
(800)	78,2	0,428	0,432	—	—
(16 0 0)	185,0	0,865	0,864	—	—
(004)	104,4	0,540	0,544	479,8	480,0
(204)	34,4	0,474	0,473	403,2	403,6
(402)	62,2	0,344	0,346	403,2	
(203)	77,5	0,424	0,420	454,0	450,6
(404)	110,9	0,586	0,583	436,8	437,0
(604)	63,3	0,350	0,354	45,5	45,8
(10 0 4)	105,0	0,559	0,556	29,0	28,5
(14 0 4)	156,2	0,773	0,774	24,0	20,5

Tabelle 5.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [004]-Äquator.

Interferenz $hk0$	$2\varphi_{hk0}$ beob. mm	$\sin \vartheta_{hk0}$		$\eta_{hk0} - \eta_{h\bar{k}0}$ in Graden	
		beob.	ber.	beob.	ber.
(400)	38,9	0,217	0,216	180,0	480,0
(800)	78,7	0,434	0,432	479,5	
(040)	26,2	0,448	0,448	—	—
(080)	53,3	0,297	0,296	—	—
(220)	23,0	0,430	0,434	410,0	410,6
(440)	46,5	0,264	0,262	410,0	
(240)	32,5	0,483	0,483	74,0	74,6
(420)	40,5	0,227	0,228	444,6	444,8
(840)	84,3	0,459	0,457	444,0	
(620)	60,5	0,335	0,332	453,4	454,0
(820)	80,5	0,439	0,438	459,5	460,4

Anmerkung zu Tabelle 3—5. Bei den Röntgengoniometeraufnahmen von Äquatorschichtlinien stand der Primärstrahl senkrecht zur Drehachse.

Es wurden für eine Reihe von Interferenzflecken die Koordinaten $2\varphi_{hkl}$ und η_{hkl} vermessen⁴⁾. Die Strecken η_{hkl} in Millimetern entsprechen der gleichen Maßzahl in Winkelgraden, während der Bragg'sche Glanzwinkel ϑ_{hkl} sich zu $\vartheta_{hkl} = 0,324 \cdot 2\varphi_{hkl}$ ergibt. Für die übrigen Interferenzpunkte erfolgte die Indizierung mit Hilfe der Kurven, auf denen sich nur ein Index ändert.

4) Bezüglich der Bedeutung der Symbole φ und η und Ableitung des Proportionalitätsfaktors in der Formel für ϑ_{hkl} vgl. A. Gerstäcker, H. Möller, A. Reis, Z. Krist. 66, 372. 1928.

Tabelle 6.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [004]—
4. Schichtlinie.

Interferenz ($h\ k\ l$)	ξ mm	σ mm	$\sin \vartheta_{hkl}$	
			beob.	ber.
(024)	4,3	83,0	0,156	0,154
(114)	4,3	138,0	0,156	0,150
(134)	7,6	46,0	0,182	0,183
(134)	8,0	96,5	0,184	0,183
(154)	12,8	79,0	0,232	0,234
(204)	7,3	160,0	0,179	0,173
(314)	11,3	110,5	0,219	0,214
(314)	11,2	165,5	0,216	0,214
(334)	13,3	116,5	0,239	0,238
(354)	17,0	98,0	0,282	0,279
(424)	15,7	128,8	0,264	0,265
(444)	18,0	110,8	0,295	0,294
(644)	23,0	161,0	0,383	0,381
(644)	24,9	113,8	0,381	0,381
(6 10 4)	25,1	79,8	0,508	0,510

Anmerkung zu Tabelle 6. Bei der Aufnahme war der Primärstrahl um den Winkel $\beta = 74,4^\circ$ gegen die Drehachse geneigt, die Schlitzblende war nicht verschoben ($\mu = 90^\circ$).

Auf dem Film wurden für eine Reihe von Interferenzpunkten die rechtwinkligen Koordinaten ξ und σ vermessen. Daraus wurden unter Benutzung der von Weißenberg¹⁾ angegebenen Formeln die Werte $\sin \vartheta$ und die Winkelabstände q_x, q_y, q_z der Netzebenenlote gegen das Weißbergsche x, y, z -Koordinatensystem berechnet dessen z -Achse mit der Drehachse [004] übereinstimmt, dessen Lage gegen die kristallographischen Achsen im übrigen aber unbekannt ist. Durch Eintragen von q_x, q_y, q_z in eine stereographische Projektion ergab sich die Lage der kristallographischen Achsen und damit die Indizierung. Für die übrigen Punkte erfolgte die Indizierung mit Hilfe der Kurven, auf denen sich nur ein Index ändert.

Die Tabelle gibt eine Gegenüberstellung der Werte $\sin \vartheta_{\text{beob.}}$ und $\sin \vartheta_{\text{ber.}}$ für einige Interferenzpunkte.

1) Z. Physik **23**, 229 ff. 1924.

Tabelle 7. Schema der Intensitäten für $(0kl)$
aus der Röntgengoniometeraufnahme $[100]$ -Äquator.

	$0k0$	$0k1$	$0k2$	$0k3$	$0k4$	$0k5$	$0k6$
$00l$					004 IV		006 III
$02l$		021 X		023 III		025 IV	
$04l$	040 X		042 VIII		044 I		
$06l$		061 V		063 VI		065 III	
$08l$	080 IX		082 IV		084 II		
$010l$		0101 III				0105 I	
$012l$	0120 VIII		0122 III				
$014l$				0143 III			
$016l$	0160 V		0162 II				
$018l$		0181 II					
$020l$	0200 II				0204 II		
$022l$				0223 II			
$024l$	0240 I						

Tabelle 8. Schema der Intensitäten für $h0l$
aus der Röntgengoniometeraufnahme $[010]$ -Äquator.

	$00l$	$20l$	$40l$	$60l$	$80l$	$100l$	$120l$	$140l$	$160l$
$h00$			400 VIII		800 V				1600 III
$h01$		201 X		601 VI		1001 III		1401 III	
$h02$			402 IV						
$h03$		203 II		603 II					
$h04$	004 IV		404 IV						
$h05$		205 II							
$h06$	006 III		406 II						

Tabelle 9.

Schema der Intensitäten für $(hk0)$
aus der Röntgengoniometeraufnahme $[004]$ -Äquator.

	0k0	2k0	4k0	6k0	8k0	10k0	12k0	14k0	16k0
h00			400 VIII		800 V		1200 I		1600 III
h20		220 X	420 IV	620 V	820 III	1020 V		1420 IV	1620 I
h40	040 X	240 VI	440 IX		840 V	1040 I		1440 III	
h60		260 VII	460 VI	660 VII	860 II	1060 III	1260 I		1660 III
h80	080 IX	280 VII	480 V	680 VII		1080 I		1480 III	1680 II
h100		2100 VI	4100 II		8100 V	10100 III			
h120	0120 VIII	2120 VII	4120 IV	6120 V	8120 II		12140 III		
h140			4140 V		8140 II	10140 IV			
h160	0160 V	2160 VI	4160 II		8160 II	10160 III			
h180		2180 II	4180 IV						
h200	0200 II								
h220									
h240	0240 I	2240 II	4240 III						

Tabelle 40.

Schema der Intensitäten für (hkl)
aus der Röntgengoniometeraufnahme $[001]$ — 1. Schichtlinie.

	$0k1$	$4k1$	$2k1$	$3k1$	$4k1$	$5k1$	$6k1$	$7k1$	$8k1$
$h01$			201 X				601 V		
$h11$		111 IX		311 VII		511 III		711 I	
$h21$	021 X		221 II		421 VIII		621 V		821 III
$h31$		131 VI		331 V		531 II		731 II	
$h41$			241 I		441 III		641 IV		841 II
$h51$		151 III		351 II		551 II		751 II	
$h61$	061				461 IV		661 I		
$h71$				371 I		571 I		771 II	
$h81$			281 III		481 III				
$h91$		191 I		391 II		591 I			
$h101$	0401 III				4401 II		6401 III		
$h111$		1111 I		3111 II		5111 I			
$h121$							6121 II		8121 I
$h131$		1131 I		3131 II		5131 I			
$h141$	0141 II		2141 III		4141 II		6141 I		

III. Zusammenfassung.

Die Symmetrieklasse des $B_{10}H_{14}$ wird auf Grund goniometrischer Vermessung und von Atzgrübchenbeobachtungen als rhombisch-bipyramidal (V_h) bestimmt. Das Achsenverhältnis ergibt sich zu

$$a : b : c = 0,6935 : 1 : 0,2728.$$

Die Kanten des elementaren Parallelepipeds werden mit Hilfe von Schichtlinienaufnahmen vermessen. Es ergibt sich

$$a = 14,46 \text{ \AA},$$

$$b = 20,85 \text{ \AA},$$

$$c = 5,69 \text{ \AA}.$$

Aus den mit Hilfe von Röntgengoniometeraufnahmen sehr zuverlässig ermittelten Auslöschungsgesetzen folgt eindeutig die Raumgruppe V_h^{21} .

Die Analyse des Kristallbaues führt zwangsläufig auf Mikrobausteine mit einem Inhalt von zwei Formelgewichten $B_{10}H_{14}$. Für die Symmetrie des Mikrobausteins bleiben die Möglichkeiten V , C_{2h} und C_{2v} offen. Ebenso kann für die Symmetrie des Moleküls einfachen Gewichts zwischen den Möglichkeiten C_i , C_2 und C_s nicht entschieden werden.

Aus der Größe des Raumes, der für ein Molekül im Gitter zur Verfügung steht, läßt sich folgern, daß im Falle einer Kettenstruktur die Kette nicht gerade sein kann, sondern entweder stark gefaltet oder gebogen sein muß. Eine Doppelringstruktur, ähnlich, wie sie im Naphthalin vorliegt, erscheint ebenfalls durchaus möglich.

Für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Karlsruher Hochschulvereinigung zu besonderem Dank verpflichtet.

Der Firma Fuess, Berlin-Steglitz, sei für die freundliche leihweise Überlassung von Hilfsapparaten auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Eingegangen am 2. Dezember 1930.

Zwei neue Methoden zur eindeutigen Indizierung von Konvergenzaufnahmen.

Von

O. Kratky.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

(Mit 6 Textfiguren)

Es werden zwei Methoden beschrieben, welche eine eindeutige Indizierung von Aufnahmen ermöglichen, bei welchen Kristall und Film ruhig stehen und eine Mannigfaltigkeit der Einfallsrichtungen des Röntgenstrahls vorhanden ist, indem ein flaches Konvergenzbündel auf den Kristall trifft. Die Anwendung bei Mikroaufnahmen wird in Aussicht genommen.

Die erste Methode basiert darauf, daß aus der Richtung der — durch einen Bremsstrahleffekt deutlich markierten — Verbindungsgeraden des K_{α} - und K_{β} -Punktes die Einfallsrichtung des zugehörigen Röntgenstrahles berechnet wird. Dann läßt sich die reflektierende Ebene im Kristall angeben.

Bei der anderen Methode wird zwischen zwei am gleichen Film hergestellten Aufnahmen der Eintrittspalt der Röntgenstrahlen in definierter Weise verstellt. Die Punkte der beiden Aufnahmen sind im allgemeinen gegeneinander etwas verschoben, jedoch kann man die Zusammengehörigkeit der Interferenzen der gleichen Netzebene leicht erkennen. Richtung und Größe der Punktverschiebung erlaubt eine Berechnung der Einfallsrichtung des Röntgenstrahles.

Die Methoden sind unabhängig von einer genauen Justierung des Kristalls. Sie führen auch bei beliebiger Einstellung zur vollständigen Indizierung.

Methode I ist experimentell einfacher als Methode II. Hingegen fordert die zeichnerische Auswertung bei I mehr Zeitaufwand als die Auswertung bei II, mit Hilfe eines für diesen Zweck konstruierten Apparates.

In einer vorangegangenen Mitteilung über die Untersuchung mikroskopischer Kristalle mit Röntgenstrahlen¹⁾ wurden zwei Methoden kurz skizziert, welche eine eindeutige Indizierung der Konvergenzaufnahmen ermöglichen.

Eine Anwendung auf Makrokristalle an Stelle der Weissenberg-Aufnahmen bietet insofern kein besonderes Interesse, als dem Vorzug der kürzeren Belichtungszeiten und der viel einfacheren Kamera der Nachteil einer zeitraubenden Auswertung entgegen steht. Bei Mikrountersuchungen hingegen würde der Bau einer Weissenberg-Kamera so erhebliche Schwierigkeiten bedeuten, daß hier die Verwendung der beiden Methoden als gegeben erscheint.

1) O. Kratky, Z. Krist. **76**, 261. 1930.

I. Methode. Verwendung der Bremsstrahlung.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 4 ersichtlich. Die Primärstrahlen werden durch die schmalen Spalten a und c ¹⁾ so begrenzt, daß auf den Kristall ein Strahlenbündel auftrifft, welches in der xy -Ebene einen Winkelbereich von 30° erfüllt. In der dazu normalen Ebene ist die Konvergenz sehr klein. Bei Mikroaufnahmen, wo die Strecke vom Kristall bis zum Spalt a nur wenige Millimeter beträgt²⁾, kann die Konvergenz bei Verwendung geeigneter Röhren durch sehr nahes Herangehen an den Fokus erreicht werden. Bei Makroaufnahmen muß das räumliche Nebeneinander durch zeitliches Hintereinander ersetzt werden, die Kamera ist zu schwenken.

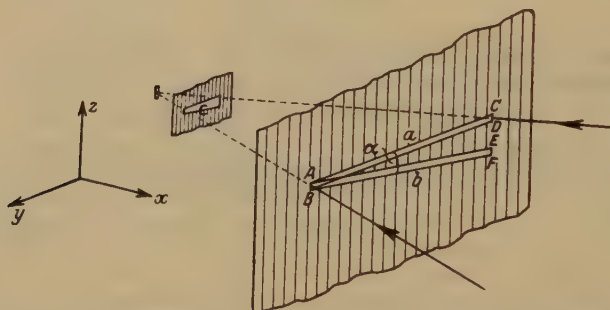


Fig. 4. Begrenzung des Primärstrahles bei Konvergenzaufnahmen.

Der Kristall wird so eingestellt, daß eine niederindizierte Richtung parallel der x -Achse verläuft. Die Punkte liegen dann auf Schichtlinien, bei ebenem Film also auf Hyperbeln. Bei genauer Justierung ergibt sich aus jedem einzelnen Interferenzpunkt die eingestellte Identitätsperiode nach der Formel:

$$J = \frac{n\lambda \sqrt{a^2 + y^2 + z^2}}{x}$$

Dabei bedeutet J die Identitätsperiode, n die Schichtliniennummer, λ die Wellenlänge, y die horizontale, z die vertikale Koordinate des Interferenzpunktes, a den Abstand Kristall-Filmmitte.

Erfolgt die Justierung nicht ganz genau (was namentlich bei Mikrokristallen sehr leicht vorkommen kann), dann führt die Verwendung dieser Beziehung zu einem fehlerhaften Resultat. Es soll gezeigt werden, wie man sich von der Justierung völlig unabhängig macht und auch bei

4) Der Spalt b ist in diesem Zusammenhang gegenstandslos, ferner ist der Spalt c parallel zu a und rechteckig begrenzt zu denken. 2) O. Kratky, loc. cit., sowie Z. Krist. 73, 567. 4930.

beliebiger Einstellung des Kristalls eine Indizierung der einzelnen Reflexe durchführt, d. h. die reflektierenden Netzebenen in bezug auf ein im Kristall festes Koordinatensystem lokalisiert und den Netzebenenabstand bestimmt.

Diese beiden Angaben können stets gemacht werden, wenn man die Richtung des eintretenden und des reflektierten Strahles, sowie die Lage des Kristalls im Moment der Reflexion kennt. Als Symmetrale der beiden Strahlen erhält man die Ebene in ihrer Lage relativ zum Kristall; die Verwendung der Braggschen Beziehung liefert den Netzebenenabstand.

Bei der Drehkristallaufnahme kennt man wohl die Richtung der beiden Strahlen, also die Lage der Ebene und ihren Netzebenenabstand, nicht aber die Stellung des Kristalls im Moment der Reflexion. Man kann also die Ebene nicht in Bezug auf ein im Kristall festes Koordinatensystem festlegen. Bei der Schwenkaufnahme und der beschriebenen Versuchsanordnung ist der austretende Strahl und die Lage des ruhig stehenden Kristalls gegeben, aber die Richtung des einfallenden Strahls nicht. Lediglich die Weissenberg-Aufnahme liefert alle Angaben. Das gleiche Ziel soll nun auf andere Weise erreicht werden.

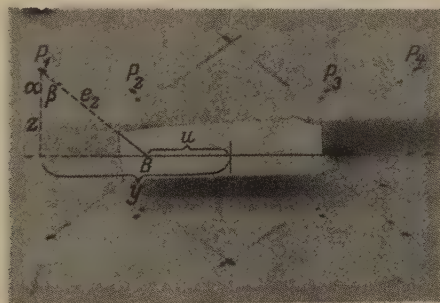


Fig. 2. Konvergenzaufnahme von Harnstoff nach der c -Achse.

Die Beschreibung gibt den Anschluß an Fig. 3 und 4.

Wir beobachten auf Fig. 2, welche eine Aufnahme eines Harnstoffkristalls bei eingangs beschriebener Versuchsanordnung darstellt, daß stets Doppelpunkte auftreten, herrührend von der K_α - und K_β -Linie. Ferner ist die verbindende Gerade durch einen vom Bremsstrahlspektrum herrührenden Interferenzeffekt deutlich markiert. Dieser stellt ein Spektrum der einfallenden Strahlung dar und kommt in der Weise zustande, daß das einfallende Konvergenzbündel — welches einen Teil der xy -Ebene bildet — an der Netzebene gespiegelt wird, wobei aus jedem einfallenden Strahl ein in der Wellenlänge das Braggsche Gesetz befriedigender heraus reflektiert wird. Umgekehrt läßt sich leicht die reflektierende Netzebene als Symmetrale der xy -Ebene und der durch Kristall und Interferenzlinie hindurchgelegten Ebene konstruieren. Dann ergibt sich

auch sofort der Glanzwinkel. Fig. 3 zeigt die Durchführung der Konstruktion mit den elementaren Mitteln der darstellenden Geometrie.

Man ersetzt nun jede so ermittelte Ebene durch ihren reziproken Vektor und stellt die notwendigen Aufnahmen her, um alle niederindizierten Ebenen einmal in Reflexionsstellung zu bringen. Zwischen je zwei

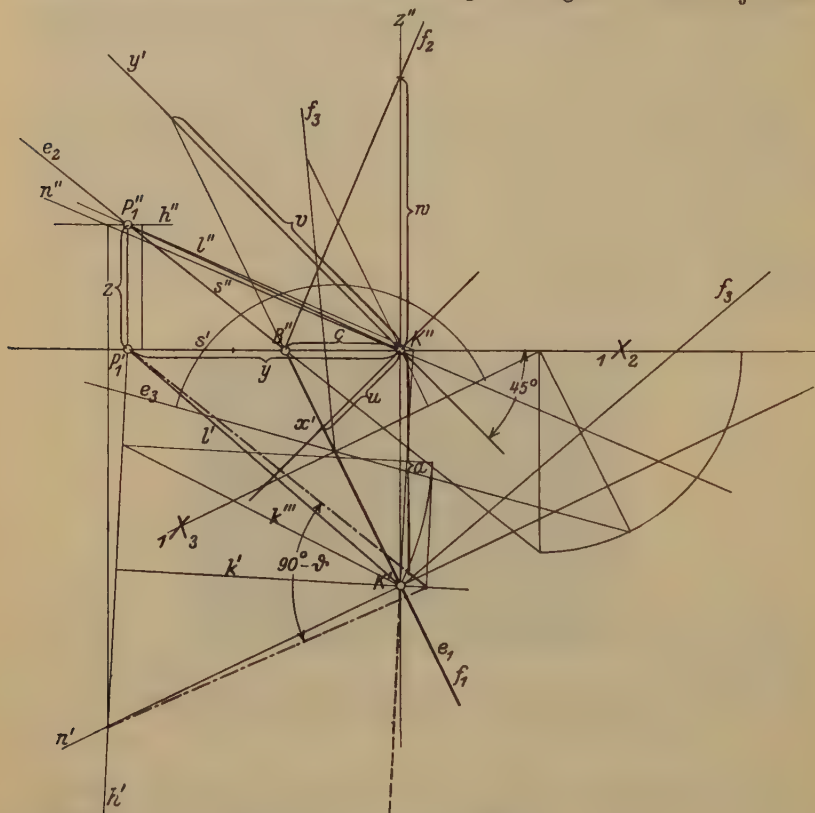


Fig. 3. Auswertung bei Methode I.

Konstruktion der Symmetrieebene (f) zwischen Ebene der einfallenden Strahlung (Grundriß) und reflektierten Strahlung (e). — Bestimmung des Glanzwinkels ϑ (Winkel zwischen PK mit f), sowie der Achsenabschnitte u, v, w von f (in bezug auf das Achsen-system x', y' und x'', y'' , die gegenüber dem in Fig. 1 eingeführten um die x -Achse um 45° gedreht ist). Es bedeuten ferner: K = Kristall, P_1 = Interferenzpunkt (Fig. 2), a = Abstand Kristall-Film, Aufriß = Filmebene, s = Bremsstrahllinie, y, x wie in Fig. 1 und 2. e entspricht u von Fig. 2.

Aufnahmen muß der Kristall in definierter Weise verstellt werden, etwa durch Drehung um einen bekannten Winkel. Auf diese Weise ist eine einwandfreie Gitterbestimmung durchführbar und wird eine eindeutige Indizierung erhalten, auch bei beliebiger Einstellung des Kristalls.

In Fig. 4 wurden für die Schichtlinienpunkte von Fig. 2 die reziproken Vektoren gezeichnet¹⁾. Da sie alle der ersten Schichtlinie angehören, ist die durch die vier Endpunkte gelegte Ebene normal zur eingestellten

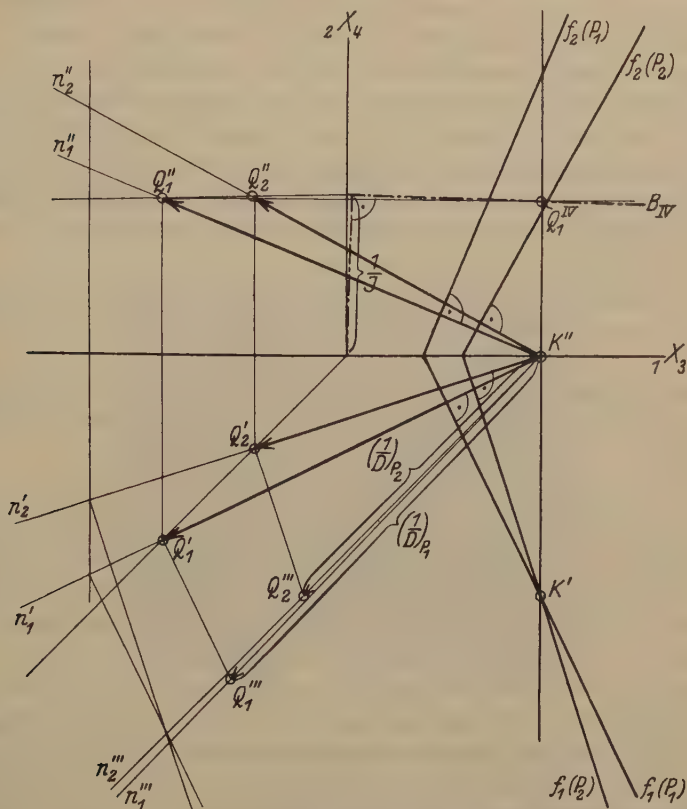


Fig. 4²⁾. Bestimmung eines Translationsabstandes mit Hilfe des reziproken Gitters. Die zur Rißachse parallele Ebene B geht durch die Endpunkte Q_1 und Q_2 der reziproken Vektoren. Ihr Normalabstand von dieser Achse ist die reziproke Identitätsperiode $\frac{4}{J}$. $\left(\frac{4}{D}\right)_{P_1}$ und $\left(\frac{4}{D}\right)_{P_2}$ sind die wahren Längen der Vektoren im reziproken Gitter.

Translationsperiode. Wir sehen, daß ein kleiner Fehler in der Justierung vorliegt, der auch die Unsymmetrie des Diagramms (oben nicht gleich unten) zur Folge hat. Die gesuchte Translationsperiode ist der reziproke

1) Die durch deren Endpunkte gelegte Ebene muß wegen der Symmetrie des Diagramms (rechts wie links) parallel zu $1X_2$ sein. Es ergibt sich daher bereits aus P_1 und P_2 die Lage der Ebene. 2) Bem. bei der Korrektur: Die horizontale Rißachse sollte mit $1X_2$ und nicht mit $1X_3$ bezeichnet sein.

Normalabstand dieser Ebene vom Ursprung. Es ergab sich in der Originalzeichnung sehr gute Übereinstimmung mit dem von H. Mark und K. Weissenberg¹⁾ für die Hauptachse von Harnstoff bestimmten Wert von $c = 4,72 \text{ \AA}$. Die ermittelten Glanzwinkel entsprechen bekannten Interferenzen, so stimmt der Winkel $\vartheta = 27^\circ 30'$ für P_1 und P_4 sehr gut mit dem bekannten Winkel $\vartheta = 27^\circ 22'$ von (311) überein; P_2 und P_3 ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit (211) zu indizieren. Ebenso gelangt man bei Einführung des Achensystems, wie durch Fig. 3 für P_1 ersichtlich, zu vollständiger Übereinstimmung mit der nach Mark und Weissenberg zu erwartenden Ebenenlage. Es ergibt sich nämlich $u : v : w = 15 : 44,7 : 37,2$ während die genannten Autoren für (311) zum Verhältnis $14,9 : 44,7 : 37,3$ kommen.

Äquatorinterferenzen senkrechter Aufnahmen können auf diese Weise nicht indiziert werden, man kann sich jedoch mit Schiefstellung des Kristalls helfen.

Die geometrische Auswertung kann natürlich auch durch Rechnung ersetzt werden, ebenso ist die Konstruktion eines Auswertungsapparates möglich.

II. Methode. Kombination zweier Aufnahmen.

Es wird zunächst eine Aufnahme bei obiger Anordnung hergestellt. Dann bringt man den Spalt durch Drehung um den Winkel α in die Stellung b (Fig. 1), und macht am unverrückten Film eine zweite Aufnahme²⁾. Es wird ein Diagramm vom Typus der Fig. 5 erhalten. Die Punkte der beiden Aufnahmen sind gegeneinander im allgemeinen verschoben, jedoch nicht sehr viel, so daß sich die Zusammengehörigkeit der Interferenzen der gleichen Netzebene leicht erkennen läßt. Die Richtung und Größe der Punktverschiebung erlaubt — bei bekannter Verstellung des Spaltes — eine Berechnung der Einfallsrichtung des Röntgenstrahles und damit eine Lagenbestimmung der reflektierenden Ebene. Die Indizierung wird dann in gleicher Weise durchgeführt wie bei der ersten Methode³⁾.

1) H. Mark und K. Weissenberg, Z. Physik. **16**, 4, 1923 2) Der Spalt c hat die Form wie in der Fig. 4 gezeichnet. 3) Kurz nach Einreichung der zitierten Arbeit (O. Kratky) erschien eine Mitteilung von W. Büssem und K. Herrmann (Z. Krist. **74**, 437. 1930), in welcher zwei Methoden zur eindeutigen Indizierung von Drehkristallaufnahmen beschrieben sind. Die eine der Methoden hat große Ähnlichkeit mit der hier beschriebenen Methode II. Für die Mikrountersuchung wäre jedoch die Büssem-Herrmannsche Methode wegen der Kristalldrehung und der erforderlichen ungemein exakten Kristalljustierung nicht geeignet. Der Vorteil der vom Verfasser vorgeschlagenen Methoden besteht ja gerade darin, daß bei ruhig stehendem Kristall (und Film) gearbeitet werden kann und ein Fehler in der Justierung die Sicherheit der Ergebnisse unberührt läßt.

Da der mathematische Zusammenhang zwischen Richtung und Länge der Punktwanderung und der Veränderung der Einfallsrichtung ziemlich kompliziert ist, wurde ein Auswertungsapparat konstruiert, welcher im folgenden beschrieben sei.

In einem Punkt einer bestimmten Netzebene können alle Strahlen reflektiert werden, welche auf dem Mantel eines Kegels liegen, dessen halber Öffnungswinkel 90° beträgt. Man konstruiert nun einen Zirkel, zwischen dessen Schenkel sich ein Arm befindet, der stets den Winkel der beiden Schenkel halbiert (so, wie bei jedem besseren Zeichenzirkel gleiches für die Handhabe gilt). Setzt man nun den Scheitel dieses Zirkels an die Stelle, wo der Kristall zu liegen kommt, stellt ferner die Winkel-

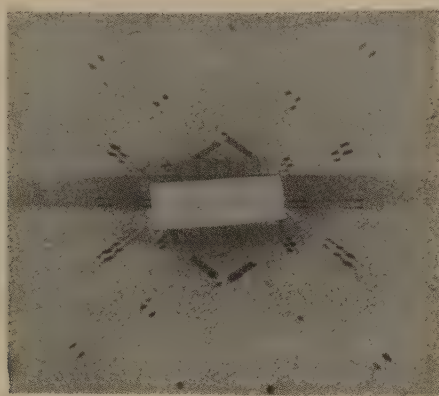


Fig. 5. Zwei am gleichen Film bei verschiedener Stellung des Eintrittspaltes hergestellte Konvergenzaufnahmen.

halbierende normal zur reflektierenden Netzebene und läßt den einen Schenkel durch den Interferenzpunkt gehen, so gibt der andere Schenkel die Richtung des einfallenden Strahles an. Dreht man nun den Zirkel um die räumlich festgehaltene Winkelhalbierende, so beschreibt der Durchstoßpunkt des einen Schenkels mit dem Film auf diesem eine Kurve, welche durch die beiden zusammengehörigen Interferenzpunkte geht. Dem Weg dieses Schenkels zwischen den beiden Punkten entspricht dabei genau der Weg des anderen Schenkels vom Schnitt mit der Kante *a* bis zum Schnitt mit der Kante *b* (Fig. 1).

Kennt man nun die Lage der reflektierenden Netzebene nicht, so kann man sie leicht durch Probieren finden, indem man den gegen den Film gerichteten Schenkel in die richtige Lage bringt, verschiedene Öffnungswinkel des Zirkels einstellt, jedesmal den zweiten Schenkel durch die

Fläche $ACFB$ (Fig. 4) zielen läßt, und durch Drehung durch die Winkelhalbierende feststellt, ob die Wege der beiden Schenkel in der geforderten Weise gekoppelt sind. Eine an Fig. 5 vorgenommene Auswertung führte durchaus zum richtigen Ergebnis. Eine praktische Ausführungsform des Apparates zeigt Fig. 6.

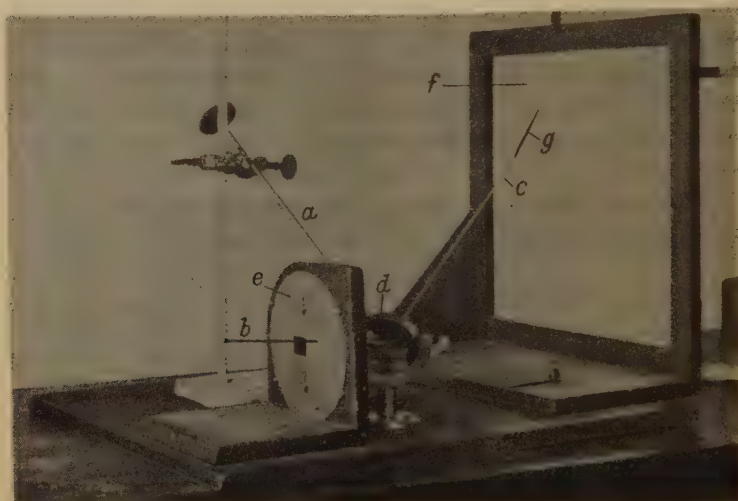


Fig. 6. Auswertungsapparat für Methode II.

Es bedeutet: a = Netzebenennormale. b = einfallender Strahl. c = reflektierter Strahl.

d = Zirkelkopf, gestattet Bewegungen der Schenkel nach allen Richtungen.

e = Scheibe mit verstellbarem Spalt für Eintritt des Röntgenstrahles. Die Stellung in der Figur entspricht kombinierten Aufnahmen mit parallelen Spalten. f = Film.

g = Schlitz, als Verbindungslinie zweier zusammengehöriger Interferenzpunkte.

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß die gegenseitige Lage der beiden Spalten bei den beiden Aufnahmen auch modifiziert werden kann. Z. B. lassen sich parallele, einander kreuzende Spalten usw. verwenden.

Eingegangen den 13. Oktober 1930.

Die molekulare Einheit von Pyrosmalith.

Von

B. Goßner und F. Mußnug in München.

Inhalt.

Es werden die Konstanten des Kristallgitters von Pyrosmalith bestimmt, mit dem Ziele, aus dem Gewicht der strukturellen Einheit die Kenntnis der molekularen Einheit zu gewinnen.

1. Ableitung einer Formel auf chemischer Grundlage.

Die Zusammensetzung des Pyrosmalithes findet man durch recht verschiedenartige und wenig einfache Formeln dargestellt. So trifft man z. B. in den »Mineralogischen Tabellen« von Groth und Mieleitner vom Jahre 1924 das Formelbild $(\text{SiO}_4)_{10}\text{Mn}_{11}(\text{MnCl})_2\text{H}_{16}$ an. Eine einfachere Darstellung der Zusammensetzung hat 1908 F. Zambonini¹⁾ in der Formel $(\text{SiO}_3)_3[\text{R}(\text{OH}, \text{Cl})]_4\text{H}_2$ durch die Annahme einer Vertretung $\text{OH} = \text{Cl}$ versucht. Daß es bisher noch nicht gelungen ist, die molekulare Einheit dieses Silikates mit Sicherheit zu erkennen, hat seine Ursache darin, daß bei Silikaten im allgemeinen die Ableitung einer Formel aus den analytischen Grundlagen unmöglich wird, sobald die Zahl der zu bestimmenden Bestandteile größer ist, und damit die Erkennung der isomorphen Vertretung nicht mehr eindeutig erscheint.

Es wird zunächst der Versuch einer Ableitung eines möglichst einfachen, formelmäßigen Bildes aus vorliegenden chemischen Untersuchungen unternommen. Dazu diene eine von F. Zambonini²⁾ mitgeteilte Analyse des Pyrosmalithes aus der Bjelke-Grube von Nordmarken (Nr. I). Es kann dann gleich die entsprechende Auswertung einer Analyse des Friedelites von Franklin Furnace (Nr. II), welchen W. T. Schaller³⁾ untersucht hat, beigelegt werden. Wir kommen dabei auf eine molekulare Einheit, welche in der Form $\text{Si}_3\text{O}_7\text{Mn} \cdot 3\text{Mn}(\text{OH}, \text{Cl})_2$ dargestellt wird.

Die folgende Tabelle enthält die aus den angeführten Analysen abgeleiteten Molekularverhältniszahlen in einer Verteilung, welche dem vermuteten Formelbild entspricht:

1) Atti Accad. Napoli, 16, Nr. 4. 1908.

2) Z. Krist. 34, 556. 1904.

3) Z. Krist. 47, 582. 1907.

Nr.	Si_3O_7Mn	$3Mn(OH, Cl)_2$	Differenz
I	0,0077 Si_3O_7Ca	0,2286 $Fe(OH)_2$	+ 0,008 MnO
	0,0275 Si_3O_7Mg	0,0586 $MnCl_2$	+ 0,058 H_2O
	0,4578 Si_3O_7Fe	0,2918 $Mn(OH)_2$	
	0,193	0,579	
II	0,0429 Si_3O_7Zn	0,0483 $MnCl_2$	+ 0,024 MnO
	0,0243 Si_3O_7Mg	0,5292 $Mn(OH)_2$	+ 0,025 H_2O
	0,0413 Si_3O_7Ca	0,5775	
	0,0202 Si_3O_7Fe		
	0,1238 Si_3O_7Mn		
	0,1925		

In der mit »Differenzen« bezeichneten Spalte ist angegeben, um welchen Betrag die Zahlen in der Tabelle die gefundenen Molekularverhältniszahlen überschreiten. Diese Überschreitungen sind angesichts gewisser Mängel in der Kristallbeschaffenheit nicht sehr groß. Die größeren Differenzen bei den Zahlen für das Wasser können auf Rechnung eines teilweisen Verlustes dieses flüchtigen Bestandteiles gesetzt werden. Der vermuteten molekularen Einheit des Pyrosmalithes, welche in der Formel $Si_3O_7(Mn, Fe) \cdot 3(Mn, Fe)(OH, Cl)_2$ zur Darstellung gelangt ist, kommt also bereits ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu. Wir werden eine Bestätigung finden, wenn wir das der Analyse Nr. 1 zugehörige Molekulargewicht $M = 528,9$ mit dem Gewicht der strukturellen Einheit des Kristalles in Verbindung bringen.

2. Die Konstanten des Kristallgitters.

Die Kristalle des Pyrosmalithes werden der trigonal-skalenoedrischen Klasse zugeordnet. Diese Zuordnung gründet sich weniger auf Beobachtungen bezüglich der Kristallform, weil in den selten auftretenden Rhomboederflächen die Kennzeichen der Symmetrieklasse nicht mit voller Deutlichkeit festzustellen sind, als auf die begründete Annahme, daß die nahe Verwandtschaft des Silikates mit dem Friedelit in chemischer Hinsicht der Gleichheit der Symmetrieklasse entspreche. Ein Laue-Diagramm für die Basisfläche (0004) eines Kristalles von Nordmarken ergibt mit Sicherheit die trigonale Symmetrie. Am Bilde selbst machen sich Unvollkommenheiten und Störungen im benutzten Kristallblättchen bemerkbar. Aber außer der trigonalen Drehungsachse sind offenbar auch noch Symmetrieebenen vorhanden. Andererseits hatten Versuche zur Prüfung der Frage, ob den Kristallen die Eigenschaft der polaren Pyroelektrizität zukomme, ein negatives Ergebnis. Somit dürfte die Zuordnung der Kristalle zur trigonal-skalenoedrischen Klasse in hohem Grade sicher gestellt sein.

Die Kantenlängen des Elementarkörpers von der Form des hexagonalen Prismas sind

$$a = 13,44 \text{ \AA}$$

$$c = 7,20 \text{ \AA}$$

Dabei ist die Gitterkonstante a aus den Reflexen $10\bar{1}0$, $20\bar{2}0$, $40\bar{4}0$, der Wert für die Kante c aus den Reflexen 0004 , 0002 , 0003 , 0005 und 0006 abgeleitet. Nicht gefunden wurde Reflex $30\bar{3}0$; 0004 erscheint sehr schwach.

Zur Kontrolle und zum Zwecke der Raumgruppenbestimmung sei noch folgende Tabelle von Parametern, welche aus Schichtlinienabständen auf den Drehspektrogrammen abgeleitet sind, mitgeteilt:

Identitätsabstand in \AA	a	c	(4420):(0004)	(4044):(0444)
Beobachtet	13,44	7,20	23,4	15,84
Berechnet	—	—	23,8	15,26

Die Raumgruppe bestimmt sich aus folgenden Tatsachen: Die Basis (0004) reflektiert in allen Ordnungen, bezogen auf ein hexagonales Achsenkreuz. Der Elementarkörper ist also nicht von rhomboedrischer Gestalt, sondern es liegt dem Kristall die im hexagonalen Prisma dargestellte Translationsgruppe Γ_h zugrunde. Von den noch bleibenden Raumgruppen scheiden dann D_{3d}^2 und D_{3d}^4 aus, weil diesen ein Ausfall der ungeraden Ordnungen der Reflexion von (0004) entsprechen würde.

Am Laue-Diagramm für (0004) läßt sich weiterhin feststellen, daß die in der dreizähligen Drehungsachse sich schneidenden Symmetrieebenen senkrecht zur Gittergeraden mit dem kleinen Parameter ($a = 13,44 \text{ \AA}$) in der Basisebene (0004) orientiert sind. Aus dieser Tatsache folgt dann schließlich die Zuordnung zur Raumgruppe D_{3d}^3 .

Aus den Dimensionen des Elementarkörpers ergibt sich mit Hilfe der Dichte $s = 3,16$ das Gewicht der strukturellen Einheit $z \times M \times 1,655 \times 10^{-24}g = 2154 \times 1,655 \times 10^{-24}g$. Man erhält weiter mit $z \times M = 2154$ und dem oben angegebenen Werte $M = 528,9$ für die zugehörige Zahl der enthaltenen Moleküle $z = 4,06$. Damit dürfte als bewiesen angesehen werden, daß dem Pyrosmalith die molekulare Einheit von dem Atombestand $Si_3O_7(Mn, Fe) \cdot 3(Mn, Fe)(OH, Cl)_2$ zugrunde liege. Der zugehörige Elementarbereich enthält vier Moleküle dieser Art.

Aus den Gitterkonstanten ergibt sich ein Achsenverhältnis $a:c = 1:0,536$.

Eine engere Beziehung zu Mineralien der Glimmer- und Chloritgruppe, welche man vermutet hat, tut sich weder in diesem Achsenverhältnis noch in den Gitterkonstanten kund. Die gefundene strukturelle Kenn-

zeichnung ist vielmehr mit dem vorwiegend dicksäuligen Habitus der Kristalle im Einklang, wie auch mit der Tatsache, daß die Spaltbarkeit nach (0001) wesentlich weniger vollkommen als bei den genannten Silikatgruppen ist.

Dagegen findet man beim Dioptas das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,535$ und die Parameter $a = 14,49 \text{ \AA}$ und $c = 7,75 \text{ \AA}$ ¹⁾. Die Ähnlichkeit ist auffellend, aber offenbar nur eine scheinbare. Dem Dioptas kommt ein Elementarkörper von rhomboedrischer Gestalt zu. Das hexagonale Prisma mit den genannten Kantenlängen enthält 18 Moleküle $\text{SiO}_2 \cdot \text{CuO}_2\text{H}_2$ oder 18 Si, 18 Cu, 36 O und 36 (OH), während im Elementarparallelepiped von Pyrosmalith sich 42 Si, 46 Mn, 28 O und 24 (OH) finden. Die Volumina der Elementarbereiche (in 10^{-24} cm^3) sind V_1 (Dioptas) = 4440, bez. V_2 (Pyrosmalith) = 4126. Das Verhältnis der Summen $(O + OH)$ ist 18 : 13 und es ist erwähnenswert, daß das Verhältnis $V_1 (= 18 \times 80) : V_2 (= 13 \times 86,5) = 18,0 : 14,0$ diesem sehr nahe kommt. Der Gesamtheit der am Elementarbereich erkennbaren geometrischen Beziehungen zwischen beiden Silikaten dürfte eine gewisse Ähnlichkeit in der Verteilung der Sauerstoffatome und der Hydroxylgruppen zugrunde liegen. Es ist außerdem die Dichte beider Silikate verhältnismäßig groß. Ferner ist $a : c = 1 : 0,536 = 1 : \frac{1}{3} \times 1,608 \sim 1 : \frac{1}{3} \times 1,633$. Die Summe dieser Tatsachen scheint auf die Annäherung an eine dichte Packung der Sauerstoffatome hinzudeuten. Auf diese Weise würde sich eine gewisse Ähnlichkeit in der Verteilung der Anionen ergeben, welche dann geometrische Beziehungen bewirkt. In der Einfügung der Kationen ergibt sich notwendig eine beträchtliche Unterscheidung, entsprechend der Verschiedenheit im molekularen Bestand, welche in der Gegenüberstellung Dioptas = SiO_4CuH_2 , bez. Pyrosmalith = $\text{SiO}_4\text{MnH}_2 + \frac{1}{3}\text{MnO}$ einen einfachen Ausdruck erhält. In den wesentlich verschiedenen Kohäsionsverhältnissen ist ein äußeres Kennzeichen für größere Unterschiede im Kristallgitter gegeben.

Eingegangen den 22. Dezember 1930.

1) Nach früheren Messungen, Ctrbl. Min., Abteilung A, 42. 1927.

Die Chloro- und Bromostannate der Toluidine und substituierten Aniline.

Von

P. Maier in Bamberg.

(Mit 13 Textfiguren.)

Vorliegende Arbeit entstand auf Anregung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. A. Ries in Freising, im Anschluß an eine frühere Arbeit über Chlorostannate und -seleniate aliphatischer Amine. Einige der hier in Betracht kommenden Salze sind bereits früher beschrieben; die meisten früheren Beschreibungen beschränken sich aber auf Angabe des Achsenverhältnisses und der Winkeltabelle. Daher war eine nochmalige Darstellung und Einbeziehung auch der schon beschriebenen Salze gerechtfertigt. Es handelt sich um die Chlorostannate von *m*-Bromanilin, *m*-Toluidin und *p*-Toluidin. Der Untersuchung, die der Feststellung der Polymorphieverhältnisse dienen soll, stellten sich zum Teil noch nicht überwundene Schwierigkeiten entgegen, so die Bildung wasserhaltiger Verbindungen bei den *o*- und *m*-Toluidinen und den *o*-substituierten Anilinen, weiter die starke Neigung zu Zersetzungen, besonders wenn zur Erzielung größerer Kristalle die Kristallisation im sogenannten schwedischen Topf angewendet wurde. Die dadurch bedingte Notwendigkeit, sich mit oft sehr kleinen Kristallen zu begnügen, machte in vielen Fällen die Feststellung der Spaltbarkeitsverhältnisse unmöglich. Da eine zusammenfassende Behandlung der ganzen Reihe solange nicht möglich ist, als es nicht gelingt, bei den oben erwähnten Gruppen wasserfreie und damit vergleichbare Salze zu erhalten, da andererseits die ganze Untersuchung zu viel Raum für eine Veröffentlichung in Anspruch nehmen würde, sollen im folgenden die bisher untersuchten Salze veröffentlicht werden.

Anilinbromostannat, $(C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$.

Spez. Gew. 2,425 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch; $a : b : c = 1,4786 : 1 : 1,9144$.

$\beta = 94^\circ 24'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{\bar{1}01\}$, $\delta\{\bar{1}02\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $m\{110\}$, $q\{012\}$.

Die Kristalle gleichen im Habitus denen des von Hiortdahl untersuchten Anilinchlorostannates. Ich erhielt sie sowohl durch Verdunsten im Exsikkator, wie durch Abkühlen heiß gesättigter Lösungen. Von den oben genannten Formen sind nur $m\{110\}$ und $q\{012\}$ nicht an allen Kristallen vertreten (Fig. 1).

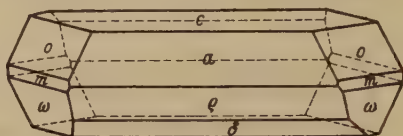


Fig. 1.

	Berechnet	Beobachtet
$a:c = (100):(001) =$	—	$*88^{\circ}36'$
$a:o = (100):(111) =$	$58^{\circ}39\frac{1}{2}'$	$58\ 41$
$a:q = (100):(012) =$	$89\ 2$	$88\ 53$
$a:m = (100):(110) =$	—	$*56\ 6$
$c:\delta = (001):(\bar{1}02) =$	$32\ 23$	$32\ 45$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*67\ 33$
$c:o = (001):(111) =$	$66\ 45$	$65\ 54$
$o:\omega = (111):(\bar{1}11) =$	$64\ 43\frac{1}{2}$	$64\ 29$
$c:q = (001):(012) =$	$44\ 42\frac{1}{2}$	$44\ 21$

Vollkommene Spaltbarkeit ist vorhanden nach $c\{001\}$. Bezüglich der optischen Verhältnisse konnte nur starke Doppelbrechung konstatiert werden; über die Orientierung der optischen Achsen war eine Feststellung nicht möglich.

1, 2- (o-) Bromanilinchlorostannat, ($C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl$) $_2SnCl_4$.

Spez. Gew. 1,730 bei $20^{\circ}C$.

Rhombisch-bipyramidal, $a:b:c = 0,42929:1:37305$.

Beobachtete Formen:

$b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$.

Aus wäßriger HCl -haltiger Lösung erhielt ich teils nach der a -Achse gestreckte, teils nach $b\{010\}$ taßige Kristalle der obigen Kombination (Fig. 2).

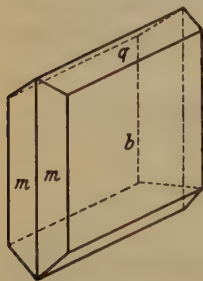
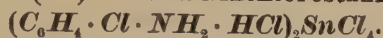


Fig. 2.

	Berechnet	Beobachtet
$b:q = (010):(011) =$	—	$*69^{\circ}32\frac{1}{2}'$
$b:m = (010):(110) =$	—	$*66\ 46$
$m:q = (110):(011) =$	$82^{\circ}41\frac{1}{3}'$	$82\ 2$

Vollkommen spaltbar nach $b\{010\}$ und $m\{110\}$.

1, 3- (m-) Chloranilinchlorostannat,



Spez. Gew. 1,978 bei 20° C.

Triklin-pinakoidal. $a:b:c = 1,7668:1:3,1964$.

$$\alpha = 91^\circ 33' 33''; \beta = 109^\circ 38' 58''; \gamma = 88^\circ 18' 40''.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

Die große Mehrzahl der aus salzsaurer wäßriger Lösung erhaltenen Kristalle wies $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ nahezu gleichmäßig ausgebildet auf, so daß der Eindruck eines Rhomboeders entstand (Fig. 2a). Nur wenige Kristalle zeigten Kombinationen sämtlicher angegebener Formen einer Ausbildung wie beim folgenden Salz.

	Berechnet	Beobachtet
$a:c = (\bar{1}00):(001) =$	—	*109° 37'
$a:\omega = (100):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*114 43
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*82 42
$c:\omega = (001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*84 24
$o:\omega = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*119 43
$c:r = (001):(101) =$	46° 39'	46 44

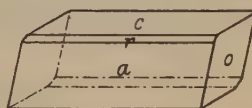
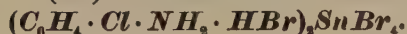


Fig. 2a.

Eine auch nur deutliche Spaltbarkeit konnte nach keiner der vorhandenen Flächen festgestellt werden. Ebenso war die optische Untersuchung unmöglich, da die Kristalle schon in der Lösung sich intensiv violett färbten.

1, 3- (m-) Chloranilinbromostannat,



Spez. Gew. 2,542 bei 20° C.

Triklin-pinakoidal. $a:b:c = 1,7632:1:3,3935$.

$$\alpha = 90^\circ 48' 59''; \beta = 109^\circ 42' 55''; \gamma = 89^\circ 58' 1''.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\pi\{\bar{1}\bar{1}3\}$, vereinzelt auch $s\{111\}$.

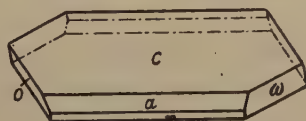


Fig. 2b.

Die aus wäßriger HBr-haltiger Lösung erhaltenen Kristalle waren durchweg taflig nach $c\{001\}$ und zeigten ausgeprägten hexagonalen Habitus (Fig. 2b).

	Berechnet	Beobachtet
$a:c = (\bar{1}00):(001) =$	—	*109° 43'
$c:o = (001):(\bar{1}11) =$	—	*82 24
$a:\omega = (100):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*114 58
$c:\omega = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*83 49
$o:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*119 50
$a:o = (100):(1\bar{1}\bar{1}) =$	65° 37'	65 44
$r:o = (\bar{1}01):(\bar{1}11) =$	59 43 $\frac{1}{2}$	59 46
$c:\pi = (001):(\bar{1}\bar{1}3) =$	55 5	55 49

Sehr vollkommen spaltbar nach $c\{001\}$, deutlich nach $o\{111\}$, unvollkommen nach $a\{100\}$. Auf Spaltblättchen nach $\{111\}$ ist das Bild einer optischen Achse sichtbar.

1, 3- (m-) Bromanilinchlorostannat,



Spez. Gew. 4,754 bei 24° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 2,4222:1:1,4614$.

$$\beta = 95^\circ 47' 30''.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $d\{102\}$.

Die aus wäßriger Lösung durch Verdunstung erhaltenen Kristalle von blaßgelber Farbe sind meist dünntafelig nach $c\{001\}$ mit deutlich hexagonalem Habitus; vereinzelt treten nach $c\{001\}$ dicktafelige Individuen auf, an denen regelmäßig $d\{102\}$ fehlt.

	Berechnet	Beobachtet
$c:m = (001):(110) =$	—	*87° 47'
$c:a = (001):(100) =$	—	*84 42 30''
$c:d = (001):(102) =$	—	*47 42
$a:m = (100):(110) =$	67° 33'	67 35

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen, nach $m\{110\}$ deutlich. Auf $a\{100\}$ steht die Ebene der optischen Achsen senkrecht.

Ein Salz von derselben Zusammensetzung ist bei Groth¹⁾ als rhombisch bipyramidal beschrieben. Ob die beiden Salze im Verhältnis der Dimorphie stehen, konnte ich bisher nicht feststellen, da ich bei wiederholten Kristallisationen nur die oben beschriebenen Formen erhielt.

1) Groth, Chem. Kristallographie (IV, 476).

1, 4- (p-) Chloranilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$.

1. Modifikation.

Spez. Gew. 4,799 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 2,6445:1:8336$.

$$\beta = 101^\circ 40'.$$

Beobachtete Formen: $c\{004\}$, $a\{100\}$, $q\{101\}$, $q\{011\}$, $\delta\{104\}$, $o\{211\}$, $x\{213\}$.

Durch Verdunsten HCl -haltiger, wäßriger Lösungen erhielt ich nach $c\{004\}$ dicktaflige Kristalle, an denen außerdem $q\{011\}$, $q\{101\}$ und $a\{100\}$ vorherrschten, während $\delta\{104\}$, sowie $o\{211\}$ und $x\{213\}$ ziemlich untergeordnet auftraten (Fig. 3).

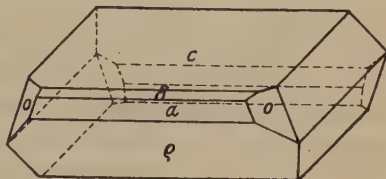


Fig. 3.

	Berechnet	Beobachtet
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	$39^\circ 48'$	$39^\circ 46\frac{1}{2}'$
$c:q = (004):(011) =$	—	$*70\ 41$
$c:q = (004):(\bar{1}01) =$	—	$*53\ 26$
$c:a = (004):(100) =$	—	$*78\ 20$
$q:q = (\bar{1}01):(011) =$	$78\ 24$	$78\ 48$
$o:q = (211):(01\bar{1}) =$	$55\ 34$	$55\ 54$
$c:o = (004):(211) =$	$67\ 47$	$67\ 34$
$c:x = (00\bar{1}):(\bar{2}13) =$	$53\ 43$	$53\ 35$

Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu beobachten. Die zitronengelben Kristalle zeigten kräftige Doppelbrechung.

2. Modifikation.

Spez. Gew. 4,649 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 0,73395:1:0,54108$.

$$\beta = 109^\circ 40'.$$

Beobachtete Formen:

$a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{004\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$.

Bei längerem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur bildeten sich zwischen den Kristallen der 1. Modifikation orangefarbene, nach $b\{010\}$ sehr dünntaflige Kristallplättchen obiger Kombination. Die einzelnen Kristallindividuen konnten nur bruchstückweise isoliert werden (Fig. 4).



Fig. 4.

	Berechnet	Beobachtet
$a:c = (100):(001) =$	—	*109° 40'
$c:q = (001):(011) =$	—	*25 42
$a:m = (100):(110) =$	—	*34 39

Spaltversuche waren bei der Kleinheit der Kristalle nicht möglich.

1, 4- (p-) Chloranilinchlorid-Zinnbromid,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnBr_4$.

Spez. Gew. 1,773 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 3,0547:1:3,2559$.

$$\beta = 104^\circ 29'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $d\{201\}$, $e\{\bar{1}01\}$, $\omega\{\bar{2}11\}$.

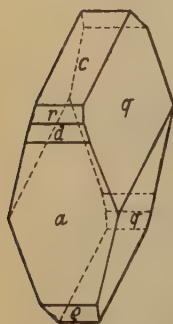


Fig. 5.

Aus wäßriger Lösung erhielt ich nach der a -Achse gestreckte Kristalle, an denen $q\{011\}$ vorherrschend entwickelt war (Fig. 5).

	Berechnet	Beobachtet
$c:q = (001):(011) =$	—	*72° 24'
$c:a = (001):(100) =$	—	*75 34
$c:e = (001):(\bar{1}01) =$	—	*54 39
$c:r = (001):(101) =$	39° 40'	39 40
$a:q = (100):(011) =$	85 40	85 44½
$a:\omega = (100):(\bar{2}11) =$	60 15	60 16

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.

1, 4- (p-) Chloranilinbromostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HBr)_2 SnBr_4$.

Spez. Gew. 2,187 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 3,0043:1:3,1624$.

$$\beta = 104^\circ 13'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $e\{\bar{1}01\}$, $d\{201\}$, $\delta\{\bar{2}01\}$, $q\{011\}$.

Die aus HBr -haltiger, wäßriger Lösung durch Verdunstung erhaltenen Kristalle waren durchweg tauglich nach $c\{001\}$; $d\{201\}$ sowie $\delta\{\bar{2}01\}$ traten nur sehr untergeordnet auf (vgl. Fig. 3).

	Berechnet	Beobachtet
$c:a = (001):(100) =$	—	*75° 47'
$c:r = (001):(101) =$	38° 58½'	38 57
$c:q = (001):(011) =$	—	*71 56

	Berechnet	Beobachtet
$c:q = (001):(\bar{1}01) =$	—	*53 56
$q:q = (\bar{1}01):(011) =$	79 29	79 34
$c:d = (001):(201) =$	53 20½	53 13
$a:\delta = (100):(\bar{2}01) =$	27 34½	27 26

Nach $c\{001\}$ vollkommene Spaltbarkeit. Kristalle hellgelb mit starker Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Achsen steht nahezu senkrecht auf $c\{001\}$.

Mikrokristallisation. Nach monatelangem Stehen der Lösung zeigten sich neben den Kristallen der beschriebenen Modifikation langprismatische Kristalle, deren Auslöschungsrichtung mit der (langen) Prismenkante den Winkel von zirka 48° bildete. Diese Modifikation dürfte demnach mit der 2. Modifikation von p -Chloranilinchlorostannat korrespondieren, da auch bei dieser die Auslöschungsrichtung mit der Zone $[100]$ einen Winkel von zirka 48° bildet.

1, 4- (p -) Bromanilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnCl_4$.

Spez. Gew. 2,122 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 2,5686:1:2,8094$.

$$\beta = 99^\circ 57'$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $q\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $o\{211\}$, $\omega\{\bar{2}11\}$, vereinzelt auch $m\{110\}$ und $x\{\bar{2}13\}$.

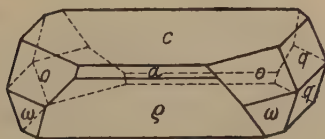


Fig. 6.

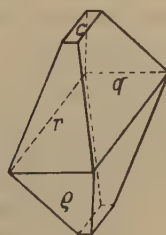


Fig. 7.

Die durch Verdunsten HCl -haltiger, wäßriger Lösungen erhaltenen Kristalle sind nach der b -Achse gestreckt, wobei in der Zone $[100]$ $c\{001\}$ und $q\{\bar{1}01\}$ vorherrschen (Fig. 6). Einzelne Kristallindividuen wiesen insofern eine besondere Ausbildung auf, als bei ihnen $q\{011\}$, $q\{\bar{1}01\}$ und $r\{101\}$ nahezu gleichmäßig entwickelt waren (Fig. 7).

	Berechnet	Beobachtet
$c:a = (004):(\bar{1}00) =$	—	*99° 57'
$c:o = (004):(211) =$	68° 33½'	68 34
$c:q = (004):(011) =$	70 8	70 24
$c:q = (004):(\bar{1}04) =$	53 4½	52 54
$q:q = (\bar{1}04):(011) =$	78 42	78 25
$a:q = (\bar{1}00):(0\bar{1}1) =$	—	*93 22
$a:m = (100):(110) =$	—	*68 26
$o:c = (2\bar{1}1):(004) =$	68 33½	68 44
$x:c = (\bar{2}13):(004) =$	53 44	53 25
$\omega:c = (\bar{2}14):(004) =$	79 57	80 15

Spaltbarkeit wie auch optische Orientierung waren nicht feststellbar.

1, 4- (p-) Bromanilinchlorid-Zinnbromid, (C₆H₄ · Br · NH₂ · HCl)₂SnBr₄.

Spez. Gew. 4,977 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 2,6006:1:2,8627$.

$$\beta = 100^{\circ} 3'.$$

Beobachtete Formen: $c\{004\}$, $a\{100\}$, $q\{\bar{1}04\}$, $r\{104\}$, $q\{011\}$, $o\{211\}$, $\omega\{\bar{2}11\}$, $m\{110\}$, ferner vereinzelt, meist nur mit der Hälfte der Flächen ausgebildet: $x\{\bar{2}13\}$, $y\{\bar{3}12\}$, $s\{411\}$.

Die meisten der aus wässriger Lösung erhaltenen Kristalle zeigen als vorherrschende Flächen $q\{011\}$, $q\{\bar{1}04\}$, $c\{004\}$, während die übrigen Formen sehr untergeordnet, zum Teil nur in Spuren auftreten, die eben noch wahrnehmbare Reflexe vor dem Goniometer lieferten (vgl. Fig. 5).

	Berechnet	Beobachtet
$c:a = (004):(100) =$	—	*100° 3'
$c:d = (004):(011) =$	—	*70 28
$q:\omega = (\bar{1}04):(\bar{2}11) =$	54° 18'	53 30
$a:\omega = (100):(21\bar{1}) =$	55 50	56 0
$a:q = (100):(011) =$	86 39	86 44
$a:q = (\bar{1}00):(\bar{1}04) =$	—	*46 55
$a:o = (100):(211) =$	49 25	54 27
$a:r = (100):(104) =$	37 40	37 48
$q:x = (\bar{1}04):(\bar{2}13) =$	44 37	44 48
$q:y = (\bar{1}04):(\bar{3}12) =$	40 17½	39 22
$a:s = (100):(411) =$	48 29	47 55

1, 4- (*p*-) Bromanilinbromostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$.

• 1. Modifikation.

Spez. Gew. 2,395 bei 19,5° C.

• riklin. $a:b:c = 0,26809:1:0,30004$.

$$\alpha = 93^\circ 44'; \beta = 91^\circ 25\frac{1}{2}'; \gamma = 90^\circ 24\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $\rho\{\bar{1}01\}$, $n\{\bar{1}30\}$, $s\{261\}$.

Durch Verdunsten der HBr -haltigen Lösung, wie auch durch langsame Abkühlung heiß gesättigter Lösungen erhielt ich prismatische, mit einem Ende stets zu Rosetten verwachsene Kristalle, die nur in der Zone $[001]$ gut ausgebildet waren, während die Endflächen größtenteils mangelhafte Reflexe lieferten. Die Bestimmung von $s\{261\}$ kann infolge minimaler Ausbildung der Fläche nur mit Vorbehalt als richtig gelten (Fig. 8).

	Berechnet	Beobachtet
$b:m = (010):(110) =$	—	$*74^\circ 33'$
$b:r = (0\bar{1}0):(101) =$	—	$*92 \ 47$
$r:\rho = (104):(\bar{1}01) =$	—	$*96 \ 48$
$b:\rho = (010):(\bar{1}01) =$	—	$*92 \ 45\frac{1}{2}$
$m:r = (110):(101) =$	—	$*42 \ 47$
$n:r = (\bar{1}30):(101) =$	$57^\circ 28'$	$57 \ 47$
$m:n = (110):(\bar{1}30) =$	$56 \ 27$	$56 \ 45$

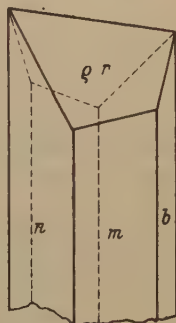


Fig. 8.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $m\{110\}$.

2. Modifikation.

Spez. Gew. 4,600 bei 20° C.

Nach monatelangem Stehen der Lösung traten in einem einzigen Falle einige dünntafelige Kristalle auf, die nur die Messung des Winkels $c:q = (004):(011) = 73^\circ 3'$ mit Sicherheit gestatteten. Demnach dürfte diese Modifikation als mit den bisher beschriebenen para-substituierten Anilinsalzen isomorph anzusehen sein.

3. Modifikation.

Spez. Gew. > 3 bei 20° C.

Ebenfalls in einem einzigen, trotz vieler Versuche nicht wiederholten Falle bildeten sich bei sehr langem Stehen der Lösung bei Sommertemperatur einige oktaedrische Kristalle, die sich bei der Messung als wirkliche, reguläre Oktaeder erwiesen, allerdings mit geringer anormaler Doppelbrechung.

1, 2- (o-) Toluidinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$.

Spez. Gew. 1,577 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 1,5976:1:0,83482$.

$$\beta = 98^\circ 34' 46''.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\rho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, sehr untergeordnet $s\{431\}$.

Aus wäßriger, HCl-haltiger Lösung erhielt ich durch Verdunstung bei Zimmertemperatur nach der b -Achse gestreckte, zu Rosetten verwachsene Kristalle, an denen vorherrschend $r\{101\}$, $\rho\{\bar{1}01\}$ und $m\{110\}$ ausgebildet waren, während $s\{431\}$ als sehr schmale Abstumpfung der Kante $[101, 110]$ auftrat (Fig. 9).

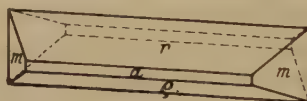


Fig. 9.

	Berechnet	Beobachtet
$a:r = (100):(101) =$	—	$*55^\circ 53\frac{1}{2}'$
$a:\rho = (100):(\bar{1}01) =$	—	$*45\ 37$
$r:m = (101):(110) =$	$72^\circ 33'$	$73\ 20$
$m:\bar{m} = (110):(\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$*64\ 40$
$\rho:m = (10\bar{1}):(110) =$	$67\ 59$	$68\ 8$
$s:m = (431):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$73\ 44$	$74\ 44$

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\rho\{\bar{1}01\}$.

1, 3- (m-) Toluidinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$.

Spez. Gew. 1,694 bei 20° C.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 2,8395:1:2,1654$.

$$\beta = 93^\circ 26'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\rho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$.

Die aus wäßriger Lösung durch Verdunstung erhaltenen Kristalle sind teils taßig nach $c\{001\}$, zum größeren Teil prismatisch nach der b -Achse gestreckt (Fig. 10).

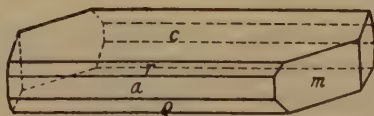


Fig. 10.

	Berechnet	Beobachtet
$c:a = (004):(100) =$	—	$*86^{\circ}34'$
$c:m = (004):(110) =$	$88^{\circ}53'$	88 48
$c:r = (004):(104) =$	—	$*36\ 3$
$a:m = (100):(110) =$	—	$*70\ 34$
$c:q = (004):(\bar{1}04) =$	38 34	38 27
$m:r = (110):(104) =$	77 47	77 47
$m:q = (110):(\bar{1}04) =$	78 56	79 20

Vollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$. Die in einer früheren¹⁾ Beschreibung des Salzes angegebene Spaltbarkeit nach $c\{004\}$ und $b\{010\}$ konnte ich trotz wiederholter Versuche bei verschiedenen Kristallisationen nicht bestätigen. Auf Spaltblättchen nach $a\{100\}$ ist ganz am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse sichtbar.

1, 3- (*m*-) Toluidinbromostannat, ($C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$), $SnBr_4$.

Zwei doppelbrechende Modifikationen, von denen die eine bei Zimmertemperatur, die andere bei zirka $0^{\circ}C$ auftrat, konnten bisher nur mikroskopisch beobachtet werden.

In einem Falle trat eine dritte Modifikation auf, die aus regulären Oktaedern bestand.

Spez. Gew. $> 2,965$ bei $20^{\circ}C$.

1, 4- (*p*-) Toluidinchlorostannat, ($C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$), $SnCl_4$.

1. Modifikation.

Spez. Gew. 1,696 bei $20^{\circ}C$.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 1,8618:1:3,4239$.

$$\beta = 98^{\circ}24'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{004\}$, $q\{\bar{1}04\}$, $d\{102\}$, $\delta\{\bar{1}02\}$, $q\{044\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Aus wäßriger HCl -haltiger Lösung bildeten sich leicht durch Verdunstung große hellgelbe Kristalle von meist prismatischer Ausbildung nach c , a , q (Fig. 11). Einige Kristalle waren taflig nach $c\{004\}$.

Obwohl die Kristalle gut spiegelten, zeigten die Parallelfächen Abweichungen bis zu $50'$.

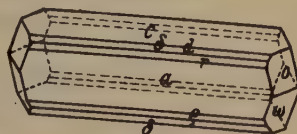


Fig. 11.

¹⁾ Groth, Chem. Kristallographie (IV, 384).

	Berechnet	Beobachtet
$c:a = (001):(100) =$	—	$*84^{\circ}36'$
$c:q = (001):(102) =$	$38^{\circ}37'$	38 44
$c:o = (001):(111) =$	—	$*71\ 44$
$a:q = (\overline{1}00):(\overline{1}01) =$	—	$*30\ 18$
$\omega:\omega = (\overline{1}11):(\overline{1}\overline{1}\overline{1}) =$	60 44	60 43
$c:\omega = (001):(\overline{1}11) =$	79 44	79 44
$q:\delta = (\overline{1}01):(\overline{1}02) =$	24 44	24 44

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, deutliche nach $\omega\{\overline{1}11\}$.

2. Modifikation.

Spez. Gew. 1,251 bei 47°C .

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 0,53445:1:0,94328$.

$$\beta = 103^{\circ}18\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $x\{121\}$.

Trotz wiederholter Kristallisierungsversuche wurde diese Modifikation nur ein einziges Mal in kleinen, nach $c\{001\}$ dünntafeligen Kristallen erhalten. Von den obigen Formen tritt $x\{121\}$ nur zuweilen und auch dann sehr untergeordnet auf (Fig. 12).

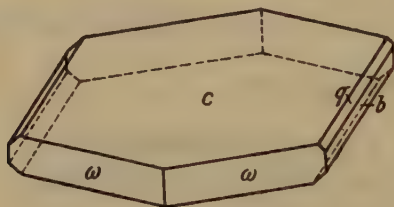


Fig. 12.

	Berechnet	Beobachtet
$c:q = (001):(011) =$	—	$*42^{\circ}33'$
$b:m = (010):(110) =$	—	$*62\ 46$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*78\ 42$
$m:q = (110):(011) =$	$62^{\circ}32'$	62 34

1, 4- (p-) Toluidinchlorotelluriet, ($\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$), TeCl_4 .

1. Modifikation.

Spez. Gew. 1,749 bei 49°C .

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 1,6549:1:3,5448$.

$$\beta = 90^{\circ}16'8''.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\rho\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $\delta\{\bar{1}02\}$, $s\{112\}$.

Aus wäßrigen Lösungen erhielt ich durch Verdunsten bräunlichgelbe Kristalle in Form dünner prismatischer Nadeln, deren Endflächen nur selten gut ausgebildet waren (Fig. 13).

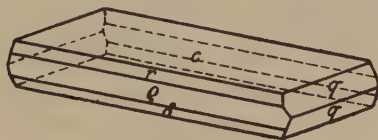


Fig. 13.

	Berechnet	Beobachtet
$c:r = (001):(101) =$	—	$*65^{\circ}13'$
$c:q = (001):(011) =$	—	$*74\ 14$
$c:\rho = (001):(\bar{1}01) =$	$64^{\circ}46'$	$64\ 43$
$r:q = (101):(01\bar{1}) =$	—	$*96\ 10$
$\delta:q = (\bar{1}02):(01\bar{1}) =$	$79\ 29$	$79\ 17$
$c:s = (001):(112) =$	$64\ 6$	$64\ 1$

2. Modifikation.

Spez. Gew. 1,655 bei 20°C .

Die wenigen, durch langsame Verdunstung wäßriger Lösungen erhaltenen Kristalle waren von tiefroter Farbe und besaßen sehr stark gewölbte Flächen, die zirka 90° miteinander bildeten. Doppelbrechung war deutlich.

1, 4- (*p*-) Toluidinbromid-Zinnchlorid,



Spez. Gew. 1,717 bei 20°C .

Elemente und Flächenausbildung wie bei *p*-Toluidinchlorostannat.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, deutliche nach $a\{100\}$.

Eingegangen den 16. Dezember 1930.

Sur le symbolisme des groupes de répétition ou de symétrie des assemblages cristallins.

Par

Ch. Mauguin.

La géométrie des édifices cristallins est dominée par la considération des groupes de déplacements, éventuellement accompagnés d'une inversion (image par rapport à un point) qui ramène l'édifice en coïncidence avec lui-même. J'appellerai ces groupes, les groupes itératifs de l'édifice cristallin (du latin *iterare* = répéter), et itérations les opérations qui les composent, en distinguant :

les répétitions ou itérations par simples déplacements,
les symétries, itérations par déplacement accompagné d'une inversion.

On obtient les répétitions soit par translation, soit par rotation autour d'une droite dite axe de répétition, soit par translation et rotation autour d'une droite (parallèle à la translation) dite axe hélicoïdal.

Les symétries résultent soit d'une inversion par rapport à un point dit centre de symétrie, soit d'une rotation combinée à une inversion. Si la rotation est différente de π , on peut toujours s'arranger de façon que le centre d'inversion soit sur l'axe de rotation que nous appellerons un axe de symétrie¹⁾. Lorsque la rotation est égale à π , le centre d'inversion peut être sur l'axe ou en dehors de l'axe. S'il est sur l'axe, l'ensemble des deux opérations équivaut à un mirage par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe : plan de symétrie. Si le centre est en dehors de l'axe, les deux opérations sont équivalentes à un mirage accompagné d'un glissement parallèle au miroir : plan de symétrie translatoire.

1) Une droite est un axe de symétrie d'ordre n pour une figure donnée si une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ autour de cette droite combinée à une inversion, par rapport à un centre situé sur la droite ramène la figure en coïncidence avec elle-même. Cette définition s'écarte un peu de la terminologie habituelle, la plupart des auteurs appelant axe de symétrie ce que nous appelons axe de répétition (expression empruntée à P. Curie).

Il est désirable d'avoir un système de notations rationnelles et simples pour les groupes itératifs qui interviennent à tout instant dans la détermination des structures ou dans l'étude de leurs conséquences physicochimiques. Les notations de C. Hermann¹⁾ me paraissent les meilleures qui aient été proposées. On peut pourtant les simplifier encore et les rendre par là plus pratiques. C'est à quoi je vais m'appliquer dans cette courte note.

Nous envisagerons, successivement 4 types de groupes itératifs:

groupes sans translations dont toutes les opérations laissent un point fixe: Punktgruppen,

groupes à une translation fondamentale (avec ses multiples): Kettengruppen,

groupes à deux translations indépendantes: Netzgruppen,

groupes à trois translations indépendantes: Raumgruppen.

Groupes sans translation (Punktgruppen).

Ces groupes en nombre infini quand on considère des figures géométriques quelconques se réduisent à 32 dans le cas des édifices cristallins. Ils ne comportent que les éléments itératifs suivants:

1. Axes de répétition binaires, ternaires, quaternaires ou sénaires que nous représenterons par les symboles 2, 3, 4, 6. Nous utiliserons quelquefois le chiffre 4 qui peut s'appliquer à une droite quelconque (axe de répétition d'ordre 4).

2. Axes de symétrie des mêmes ordres parmi lesquels il y a lieu de distinguer:

A) Les axes d'ordre impair nécessairement accompagnés d'un centre de symétrie qui sont en même temps axes de répétition et axes de symétrie du même ordre. Nous les représenterons par $\bar{1}$ et $\bar{3}$.

$\bar{1}$ (axe de symétrie d'ordre 1) est le symbole du centre de symétrie.

B) Les axes d'ordre pair sans centre de symétrie pour lesquels nous adopterons les symboles $\bar{2}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. L'axe de symétrie d'ordre $2n$ est en même temps axe de répétition d'ordre n .

$\bar{2}$ est équivalent à un plan de symétrie. Il vaut mieux pour les généralisations ultérieures le représenter par une lettre. Nous écrirons $\bar{2} = m$,

$\bar{4}$ (axe du sphénoèdre) est un élément de symétrie irréductible.

$\bar{6}$ (axe du prisme triangulaire) est équivalent à un axe ternaire accompagné d'un plan de symétrie perpendiculaire. On peut écrire $\bar{6} = 3/m$.

1) Z. Krist. 68, 257. 1923.

C) Les axes de symétrie d'ordre pair avec centre de symétrie. Chaque axe est en même temps axe de symétrie et axe de répétition du même ordre. Il existe un plan de symétrie (perpendiculaire à l'axe) qu'il convient de mettre en évidence en vue des généralisations ultérieures. Nous adopterons pour ces axes les symboles $2/m$, $4/m$, $6/m$.

En combinant convenablement les symboles précédents, nous obtiendrons les notations suivantes des 32 groupes sans translations que nous plaçons en regard des notations de Schoenflies¹⁾.

Tableau des 32 groupes sans translation.

Cubique	Sénaire	Quatenaire	Ternaire	Terbinaire	Binaire	Asymétrique
$O_h 4/m\bar{3}2/m$	$D_6^h 6/m2/m2/m$	$D_4^h 4/m2/m2/m$	$D_3^h \bar{3}2/m$	$V^h 2/m2/m2/m$	$C_2^h 2/m$	$S_2 \quad \bar{1}$
$O \quad 4 \quad 3 \quad 2$	$D_6 \quad 6 \quad 2 \quad 2$	$D_4 \quad 4 \quad 2 \quad 2$	$D_3 \quad 3 \quad 2$	$V \quad 2 \quad 2 \quad 2$	$C_2 \quad 2$	$C_1 \quad 1$
$T^d \quad \bar{4} \quad 3 \quad m$	$C_6^v \quad 6 \quad m \quad m$	$C_4^v \quad 4 \quad m \quad m$	$C_3^v \quad 3 \quad m$	$C_{2v} \quad 2 \quad m \quad m$	$C_1^h \quad m$	
$T^h 2/m\bar{3}$	$C_6^h 6/m$	$C_4^h 4/m$	$C_3^h \bar{3}$			
$T \quad 2 \quad 3$	$C_6 \quad 6$	$C_4 \quad 4$	$C_3 \quad 3$			
	$D_3^h \quad \bar{6} \quad 2 \quad m$	$V^d \quad \bar{4} \quad 2 \quad m$				
	$C_3^h \quad \bar{6}$	$S_4 \quad \bar{4}$				

Le symbole d'un groupe comprend en principe autant de termes (3 au maximum) qui il y a d'espèces d'axes dans le groupe¹⁾ (le chiffre $\bar{1}$ indique l'absence de tout axe).

Dans les groupes terbinaires, le premier terme concerne l'axe $ox[100]$, le second l'axe $oy[010]$ et le dernier l'axe $oz[001]$, le trièdre $oxyz$ ayant l'orientation familière aux cristallographes.

Dans les groupes ternaires, quaternaires et sénaires, le premier terme concerne toujours l'axe vertical (axe principal), le second et le dernier les axes binaires horizontaux (axes de répétition ou axes de symétrie $\bar{2}$ équivalents à un plan de symétrie m).

Dans les groupes cubiques, le premier terme concerne les axes parallèles aux arêtes du cube, le second les axes parallèles aux diagonales du cube (axes ternaires), le troisième les axes parallèles aux diagonales des faces. La présence du chiffre 3 au second rang (axe ternaire non principal) caractérise les groupes cubiques.

Ce symbolisme est susceptible de diverses simplifications. On pourra toujours sous-entendre le troisième terme des symboles qui se déduit

¹⁾ Schoenflies, Krystallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891.

²⁾ On n'oubliera pas que les plans de symétrie peuvent être assimilés à des axes $\bar{2}$.

sans difficulté des deux premiers. En écrivant en outre m à la place de $2/m$ dans le deuxième terme du symbole lorsqu'il existe un centre de symétrie (auquel cas l'axe binaire et le plan de symétrie ne vont pas l'un sans l'autre), on obtient des notations particulièrement simples

$4/m\ 3$	$6/m\ m$	$4/m\ m$	$\bar{3}\ m$	$2/m\ m$	$2/m$	$\bar{1}$
$4\ 3$	$6\ 2$	$4\ 2$	$3\ 2$	$2\ 2$	2	1
$\bar{4}\ 3$	$6\ m$	$4\ m$	$3\ m$	$2\ 2$	m	
$2/m\ 3$	$6/m$	$4/m$	$\bar{3}$			
$2\ 3$	6	4	3			
	$\bar{6}\ 2$	$\bar{4}\ 2$				
	$\bar{6}$	$\bar{4}$				

Mais en vue des généralisations ultérieures, nous préférons conserver l'indication de tous les plans de symétrie, et adopterons les symboles suivants

$m\ 3\ m$	$6/m\ m\ m$	$4/m\ m\ m$	$\bar{3}\ m$	$m\ m\ m$	$2/m$	$\bar{1}$
$4\ 3$	$6\ 2$	$4\ 2$	$3\ 2$	$2\ 2\ 2$	2	1
$\bar{4}\ 3\ m$	$6\ m\ m$	$4\ m\ m$	$3\ m$	$m\ m$	m	
$m\ 3$	$6/m$	$4/m$	$\bar{3}$			
$2\ 3$	6	4	3			
	$\bar{6}\ 2\ m$	$\bar{4}\ 2\ m$				
	$\bar{6}$	$\bar{4}$				

L'holoédrie cubique $m\ 3\ m$ est suffisamment caractérisée par l'existence simultanée des plans de symétrie parallèles aux faces du cube (m en tête du symbole) et des plans de symétrie diagonaux (m à la fin du symbole).

De même le symbole $m\ 3$, avec les seuls plans de symétrie parallèles aux faces du cube, désigne suffisamment l'hémiédrie cubique centrée (ne pas confondre avec $3\ m$).

Les symboles orthorhombiques $m\ m\ m$ ou $m\ m$ ont un sens évident.

Groupes à une seule translation indépendante (Kettengruppen).

Chacun de ces groupes contient le sous-groupe de translations $\vec{k}\vec{c}$ ($k = \text{nombre entier}$). Pour fixer les idées nous supposons \vec{c} vertical.

Le groupe peut comporter un axe itératif vertical d'un ordre absolument quelconque (avec ou sans axes binaires horizontaux) mais dans les groupes intéressant la cristallographie, l'ordre ne peut être que 1, 2, 3, 4 ou 6, ce qui limite à 75 le nombre des groupes à envisager.

Nous avons ici possibilité de nouveaux éléments itératifs:

1. les axes hélicoïdaux pour lesquels nous adopterons les symboles

$$\bar{2}_1 \quad 3_1\ 3_2 \quad 4_1\ 4_2\ 4_3 \quad 6_1\ 6_2\ 6_3\ 6_4\ 6_5;$$

6₅ par exemple représente un axe hélicoïdal comportant la rotation $\frac{2\pi}{6}$ combinée à la translation $5\frac{c}{6}$.

2. les plans de symétrie avec glissement. Ces plans sont toujours parallèles à \vec{c} avec la translation $\frac{1}{2}\vec{c}$. Nous les représenterons par la lettre c ; la lettre m continuant à représenter le plan de symétrie vrai.

Les symboles des groupes comporteront ici encore autant de termes qu'il y a d'espèces d'axes, le premier terme concernant toujours l'axe vertical, le second et le troisième les axes binaires horizontaux.

Tableau des 75 groupes à une translation.

Pas d'axe vertical (axe d'ordre 1)		Axe vertical binaire	Axe vertical ternaire	Axe vertical quaternaire	Axe vertical sénaire
Asymétrique	1 C_1^0	$m = \Sigma C_{1h}^0$		$\bar{4} S_4^0$	$\bar{6} C_{3h}^0$
		2 C_1^0	3 C_3^0	4 C_4^0	6 C_6^0
		2 ₁ $C_{1/2}^1$	3 ₁ $C_{3/2}^1$	4 ₁ $C_{4/2}^1$	6 ₁ $C_{6/2}^1$
			3 ₂ $C_{3/3}^2$	4 ₂ $C_{4/2}^2$	6 ₂ $C_{6/2}^2$
				4 ₃ $C_{4/3}^3$	6 ₃ $C_{6/3}^3$
					6 ₄ $C_{6/4}^4$
					6 ₅ $C_{6/5}^5$
	$\bar{4} C_1^1$	2/m C_{2h}^0	$\bar{3} C_3^1$	4/m C_{4h}^0	6/m C_{6h}^0
		2 ₁ /m $C_{1/2h}^1$		4 ₂ /m $C_{4/2h}^2$	6 ₃ /m $C_{6/3h}^3$
	Binaire à axe horizontal	Binaire à axe vertical	$m m 2 D_{1h}^0$	$\bar{4} m 2 D_{2d}^0$	$\bar{6} m 2 D_{3h}^0$
			$m c 2 D_{1ht}^0$	$\bar{4} c 2 D_{2dt}^0$	$\bar{6} c 2 D_{3ht}^0$
			2 m m C_{2v}^0	4 m m C_{4v}^0	6 m m C_{6v}^0
			2 c c C_{2vt}^0	4 c c C_{4vt}^0	6 c c C_{6vt}^0
			2 ₁ m m $C_{1/2v}^1$	4 ₂ m m $C_{4/2v}^2$	6 ₃ m m $C_{6/3v}^3$
		Ternaire	2 2 2 D_2^0	4 2 2 D_4^0	6 2 2 D_6^0
			2 ₁ 2 2 $D_{1/2}^1$	4 ₁ 2 2 $D_{1/2}^1$	6 ₁ 2 2 $D_{1/6}^1$
				4 ₂ 2 2 $D_{2/4}^2$	6 ₂ 2 2 $D_{2/6}^2$
				4 ₃ 2 2 $D_{3/4}^3$	6 ₃ 2 2 $D_{3/6}^3$
					6 ₄ 2 2 $D_{4/6}^4$
					6 ₅ 2 2 $D_{5/6}^5$
	$\bar{4} m D_{1d}^0$ $\bar{4} c D_{1dt}^0$	2/m m m D_{2h}^0	$\bar{3} m D_{3d}^0$	4/m m m D_{4h}^0	6/m m m D_{6h}^0
		2/m c c D_{2ht}^0	$\bar{3} c D_{3dt}^0$	4/m c c D_{4ht}^0	6/m c c D_{6ht}^0
		2 ₁ /m m m $D_{1/2h}^1$		4 ₂ /m m m $D_{4/2h}^2$	6/m m m D_{6h}^3

Nous donnons ci-joint un tableau des nouveaux symboles en regard des symboles de Ernst Alexander¹⁾. On peut sans inconvénient supprimer le 3^{me} terme des symboles qui n'ajoute rien à la définition du groupe.

On remarquera les différences entre les groupes représentés par les symboles 2 et 12. Le chiffre 2 isolé représente un groupe à axe binaire vertical (parallèle à \vec{c}); dans le symbole 12, le chiffre 2 venant au second rang indique la présence d'axes binaires horizontaux (normaux à \vec{c}).

De même on distinguera le groupe m avec plan de symétrie (équivalent à un axe $\bar{2}$) perpendiculaire à \vec{c} et 1 m où le plan de symétrie est parallèle à \vec{c} .

Groupes à deux translations indépendantes (Netzgruppen).

Les groupes à deux translations indépendantes (au nombre de 80) admettent tous un groupe de translations $h\vec{a} + j\vec{b}$ ($h, j =$ nombres entiers) qui engendre un réseau plan que nous supposons horizontal.

Le symbole d'un groupe comporte un premier terme concernant les axes verticaux (perpendiculaires au plan du réseau) qui ne peuvent être que des axes d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 6, et éventuellement un ou deux autres termes concernant les axes binaires horizontaux.

Dans les groupes à axes ternaires, quaternaires ou sénaires, le 2^e terme du symbole s'appliquera toujours aux axes binaires horizontaux de 1^e espèce (axes parallèles à la plus petite translation du réseau), le 3^e terme aux axes binaires de 2^e espèce (faisant avec les précédents un angle $\frac{\pi}{6}$ ou $\frac{\pi}{4}$). Il en sera ainsi même s'il n'existe qu'un type d'axes binaires horizontaux (groupes à axes ternaires ou à axes $\bar{6}$). On considérera ces axes comme étant de 1^e ou de 2^e espèce selon qu'ils seront ou non parallèles à la plus petite translation du réseau, et le terme qui les concerne devra venir au 2^e ou au 3^e rang; on introduira pour cela dans le symbole le chiffre 1 qui sera sensé représenter les axes de l'autre espèce. Nous aurons par exemple à considérer les groupes 321 et 312. Dans 321 les axes binaires horizontaux sont de 1^e espèce (parallèles à la plus petite translation du réseau ici hexagonal); les axes de 2^e espèce étant envisagés comme des axes d'ordre 1. Dans 312, les axes binaires horizontaux sont de 2^e espèce faisant un angle de 30° avec la translation minima. De même pour 3 m 1 et 31 m . Dans 3 m 1 on trouve des plans de symétrie perpendiculaires à la plus petite translation du réseau (ou des axes $\bar{2}$ parallèles à cette translation), dans 31 m les plans de symétrie font un angle de 30° avec les précédents.

1) Z. Krist. 70, 367. 1929.

Le groupe peut admettre des plans de symétrie avec glissement où le glissement a l'une des valeurs $\frac{1}{2}\vec{a}$, $\frac{1}{2}\vec{b}$ ou $\vec{n} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$. Nous représenterons ces plans par l'une des lettres a , b , n , la lettre m continuant à désigner un plan de symétrie vrai.

Il ne reste plus qu'à considérer la nature du réseau. Elle résulte en général du symbole des axes:

un axe ternaire ou sénaire vertical \rightarrow réseau hexagonal (ayant pour maille un losange de 120°).

un axe quaternaire vertical \rightarrow réseau quadratique (ayant pour maille un carré).

un axe binaire horizontal \rightarrow réseau orthogonal (ayant pour maille un rectangle ou un losange).

un axe vertical d'ordre 4 ou 2 sans axe horizontal \rightarrow réseau oblique (ayant pour maille un parallélogramme).

Il n'y a d'ambiguïté possible que dans le cas du réseau orthogonal où il faut indiquer si la maille est un rectangle ou un losange. Nous pouvons convenir d'écrire en tête du symbole la lettre p — (initiale de primitif) si la maille est un carré un rectangle ou un parallélogramme, la lettre c — si la maille est un losange (rectangle centré). La lettre p — pourra d'ailleurs rester toujours sous-entendue. Il en sera de même de la lettre c — dans le cas du réseau hexagonal suffisamment indiqué par la présence des chiffres 3 ou 6 dans le symbole. La lettre c — sera seulement obligatoire dans le cas du réseau orthogonal à maille losangique.

Pour les groupes ternaires, quaternaires et senaires, notre convention d'écrire les termes des symboles dans l'ordre suivant: axe principal, axe secondaire de 1^{re} espèce (parallèle à la translation minima), axe secondaire de 2^{re} espèce, fournit des symboles indépendants du choix des axes ox , oy (paramètres a , b) auxquels on rapporte le réseau. Certains auteurs, C. Hermann en particulier, préfèrent cette autre convention sur l'ordre de succession des termes: axe principal, axe secondaire parallèle à ox , axe secondaire faisant l'angle de 30° ou 45° avec ox .

Les symboles seront les mêmes avec l'une et l'autre convention si ox est orienté suivant la petite translation du réseau: réseau quadratique rapporté à la maille minima, réseau hexagonal rapporté à une maille rectangulaire centrée où $a:b = 4:\sqrt{3}$. Il n'en sera plus de même si l'on adopte pour le réseau quadratique une maille carrée centrée ou pour le réseau hexagonal une maille rectangulaire centrée où $a:b = \sqrt{3}:4$ ce qui équivaut à faire tourner le réseau quadratique de 45° , le réseau hexagonal de 30° . Le terme concernant l'axe de seconde espèce précédera cette fois le terme relatif à l'axe de première espèce. Pour distinguer

ces différentes façons de choisir la maille primitive on écrira les lettres suivantes en tête du symbole :

p pour la maille quadratique minima

c pour la maille quadratique centrée

c pour la maille rectangle centrée $a : b = 1 : \sqrt{3}$

h pour la maille rectangle centrée $a : b = \sqrt{3} : 1$

(h , initiale de hexagonale est la seule lettre nouvelle à introduire).

Tableau des 80 groupes à deux translations indépendantes.

Asymétrique	Terbinaire	Ternaire	Quatenaire	Sénaire
C_1^I 1	C_{2v}	C_3^I 3	S_4^I 4	C_{3h}^I 6
C_i^I 7	I 2 m m	C_{3i}^I 3	C_4^I 4	D_{3h}
Binaire	II 2 m a	C_{3r}	C_{4r}	I 6 m 2
	III c — 2 m m	I h — 3 m 1	I 4 m m	II h — 6 m 2
	IV m 2 m	(3 1 m)	II 4 b m	(6 2 m)
	V a 2 m	II 3 m 1	C_{4h}	C_6^I 6
	VI a 2 a	D_3	I 4/m	C_{6v}^I 6 m m
	VII m 2 a	I 3 2 1	II 4/n	C_{6h}^I 6/m
	VIII c — m 2 m	II h — 3 2 1	V_d	D_6^I 6 2 2
	IX c — a 2 m	(3 1 2)	I 4 2 m	D_{6h}^I 6/m m m
	X 2 b a	D_{3d}	II 4 2 m	
	XI a 2 m	I h — 3 m 1	III c — 4 2 m	
C_2	XII n 2 a	(3 1 m)	IV c — 4 2 b	
I 2	XIII n 2 m	II 3 m 1	(4 b 2)	
II 1 2	XIV b 2 a		D_4	
III 1 2 1	V		I 4 2 2	
IV c — 1 2	I 2 2 2		II 4 2 1 2	
C_2	II 2 2 1 2		D_{4h}	
I 2/m	III 2 2 1 2		I 4/m m m	
II 2/a	IV c — 2 2 2		II 4/n b m	
III 1 2/m	V_h		III 4/m b m	
IV 1 2/b	I m m m		IV 4/n m m	
V 1 2 1/m	II m b a			
VI 1 2 1/b	III m m a			
VII c — 1 2 1/m	IV c — m m m			
	V a m a			
	VI n b a			
	VII a b m			
	VIII n m m			
	IX a m m			
	X a b a			
	XI n m a			
	XII c — a m m			

Les symboles correspondants à ces conventions sont inscrits dans les tableaux en même temps que les symboles (entre parenthèses) indépendants du choix des axes définis en premier lieu.

En même temps que les nouveaux symboles nous donnons dans le tableau ci-joint les symboles de Alexander et K. Herrmann¹⁾.

Groupes à 3 translations indépendantes (Raumgruppen).

Il reste peu à ajouter pour obtenir les symboles des groupes à 3 translations indépendantes.

Symboles des réseaux.

Il faut d'abord préciser le type du réseau. Nous considérons comme primitifs et désignerons par la lettre *P* les réseaux dont les mailles sont définies comme suit:

système triclinique: parallélépipède quelconque
 monoclinique: prisme oblique à base rectangle
 orthorhombique: parallélépipède rectangle
 quadratique: prisme droit à base carrée
 cubique: cube simple.

Pour les réseaux déduits des précédents par addition de nouveaux nœuds nous adopterons les notations suivantes:

A, *B* ou *C* pour une maille à deux faces opposées centrées (*A* pour les faces 100, *B* pour 010, *C* pour 001),

F si toutes les faces sont centrées,

I pour la maille centrée en son intérieur.

La lettre *P* pourra d'ailleurs être supprimée sans inconvénient; elle sera sous-entendue en l'absence de tout autre symbole du réseau.

Nous représenterons par *R* un réseau rhomboédrique. Pour le réseau hexagonal on peut adopter le symbole *C* du prisme droit à base rhombe (la maille est en effet un prisme orthorhombique de 120°). Mais ce symbole peut être omis sans inconvénient. Le réseau hexagonal est le seul possible dans le cas d'un groupe à axe sénaire; ce sera aussi le réseau d'un groupe à axe ternaire dont le symbole ne comportera pas explicitement l'indication *R* (rhomboédrique).

Les variantes que nous avons introduites dans les symbolisme des groupes ternaires, quaternaires et sénaires à deux translations indépendantes (Netzgruppen) pour tenir compte du choix des axes de coordonnées peuvent être utilisées dans le symbolisme des groupes à trois translations (Raumgruppen).

¹⁾ Z. Krist. 70, 332. 1929.

Nous conviendrons à nouveau d'écrire les termes des symboles dans l'ordre: axe principal, axe secondaire parallèle à ox , axe secondaire à 30° ou 45° de ox . Nous emploierons encore les lettrés C ou H pour le réseau hexagonal selon qu'on lui attribuera pour maille le prisme rectangle à bases centrées avec les arêtes $a:b=1:\sqrt{3}$, ou le prisme à bases centrées avec les arêtes $a:b=\sqrt{3}:1$. Un groupe quelconque pourra toujours être représenté à volonté par un symbole avec la lettre C ou par un symbole avec la lettre H (il ne s'agit en réalité que d'une rotation de 30° imposée aux axes de coordonnées ox, oy). On prendra de préférence le symbole avec la lettre C où l'axe ox est parallèle à la translation horizontale minima, le symbole avec la lettre H n'étant utilisé que s'il correspond à un choix des axes a, b fait antérieurement par les cristallographes et que l'on ne voudra pas modifier.

On aura de même deux symboles différents avec les lettres P ou C pour un même groupe quadratique selon qu'on adoptera la maille à bases carrées la plus petite possible, ou bien la maille à bases carrées centrées. Les symboles $P\frac{1}{2}2m$ et $C\frac{1}{2}2m$ représentent le même groupe V_d^2 comportant un axe binaire de 1^{re} espèce (parallèle à la plus petite translation horizontale) dirigé suivant ox dans la maille minima, à 45° de ox dans la maille à bases centrées.

Nos tableaux contiennent à la fois les symboles rapportés aux plus petites translations et les variantes qui pourront être utilisées quand on voudra rappeler certains choix d'axes faits antérieurement par les cristallographes.

Symboles des axes itératifs ou des plans de symétrie.

Nous garderons pour les axes de répétition ou les axes de symétrie les notations précédemment indiquées. Il nous faut seulement compléter les symboles des plans de symétrie avec glissement (m désignant toujours le plan de symétrie vrai). Nous utiliserons les lettres

a, b, c pour un plan avec un glissement $\frac{1}{2}\vec{a}, \frac{1}{2}\vec{b}, \frac{1}{2}\vec{c}$,
 n pour un plan avec l'un des glissements $\frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c}), \frac{1}{2}(\vec{c} + \vec{a}), \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$,
 d pour un plan avec l'un des glissements $\frac{1}{4}(\vec{b} + \vec{c}), \frac{1}{4}(\vec{c} + \vec{a}), \frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{b})$ (ne se rencontrant que dans les réseaux centrés ou à faces centrées).

Symboles des groupes.

Chacun des groupes à 3 translations indépendantes (groupes de Fedorow, Schœnflies, au nombre de 230) est isomorphe d'un des 32 groupes sans translations dont nous avons donné plus haut les sym-

bolés. A un axe du groupe ponctuel correspond un faisceau d'axes parallèles du groupe spatial. Le faisceau peut être engendré par combinaison de certains de ses axes qui méritent le nom d'axes primitifs avec les translations du groupe (les autres axes seront dits axes dérivés).

Nous pouvons représenter le faisceau par le symbole d'un de ses axes primitifs en convenant, s'il y a plusieurs axes primitifs de symboles différents (par exemple des axes de rotation et des axes hélicoïdaux) de choisir toujours le symbole le plus simple.

Pour représenter le groupe, nous n'aurons qu'à faire suivre la lettre qui désigne le réseau d'autant de symboles (3 au maximum) qu'il y a de faisceaux d'axes non homologues (deux faisceaux sont homologues s'ils peuvent être amenés l'un sur l'autre par une opération du groupe). Les conventions relatives à l'ordre de successive des termes restent les mêmes que dans les groupes précédents.

C'est ainsi qu'ont été obtenus les symboles qui figurent dans le tableau ci-joint. On pourra si on le désire alléger les symboles en supprimant toute indication qui n'est pas strictement indispensable à la clarté. Nous donnons celles de ces notations abrégées qui nous paraissent le plus commodes.

Il est très aisé de revenir du symbole du groupe spatial au symbole du groupe ponctuel isomorphe. Il suffit de supprimer les indices des axes hélicoïdaux et de remplacer par la lettre m (mirage simple) les lettres qui représentent les plans de symétrie avec glissement.

Remarque.

Un même symbole, $mm m$, peut aussi bien représenter un groupe sans translations qu'un groupe à une, deux ou trois translations indépendantes. Il sera intéressant dans certains cas de pouvoir distinguer ces éventualités. On y parviendra par les conventions suivantes.

Le symbole écrit sans aucune addition représentera un des groupes sans translation soit $mm m$.

Pour un groupe à une translation, on fera précéder le symbole d'un petit trait — $mm m$.

Enfin dans le cas des groupes à deux ou trois translations indépendantes on écrira en tête du symbole la lettre qui caractérise le type du réseau :

petite lettre pour un réseau à deux dimensions soit $p \cdot mm m$,

grande lettre pour un réseau à trois dimensions $P \cdot mm m$.

Naturellement si l'on adopte ces conventions, on ne devra plus jamais supprimer la lettre caractéristique du réseau.

Tableau des 230 groupes à 3 translations indépendantes.

Groupes asymétriques (système triclinique).			Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé
Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé			
C_1			4	$P m a 2$	$m a$
1	$P 1$	1	5	$P c a 2_1$	$c a$
C_i			6	$P c n 2_1$	$c n$
1	$P \bar{1}$	$\bar{1}$	7	$P m n 2$	$m n$
C_2			8	$P b a 2$	$b a$
1	$P 2$	2	9	$P n a 2$	$n a$
C_2			10	$P n n 2$	$n n$
1	$P 2_1$	2_1	11	$C m m 2$	$C m m$
2	$C 2$	$C 2$	12	$C m c 2_1$	$C m c$
C_2			13	$C c c 2$	$C c c$
1	$P 2/m$	$2 m$	14	$A m m 2$	$A m m$
2	$P 2_1/m$	$2_1 m$	15	$A b m 2$	$A b m$
3	$C 2/m$	$C 2 m$	16	$A m a 2$	$A m a$
4	$P 2/c$	$2 c$	17	$A b a 2$	$A b a$
5	$P 2_1/c$	$2_1 c$	18	$F m m 2$	$F m m$
6	$C 2/c$	$C 2 c$	19	$F d d 2$	$F d d$
C_{2h}			20	$I m m 2$	$I m m$
1	$P 2/m$	$2 m$	21	$I b a 2$	$I b a$
2	$P 2_1/m$	$2_1 m$	22	$I m a 2$	$I m a$
3	$C 2/m$	$C 2 m$			
4	$P 2/c$	$2 c$	V		
5	$P 2_1/c$	$2_1 c$	1	$P 2 2 2$	$2 2 2$
6	$C 2/c$	$C 2 c$	2	$P 2 2 2_1$	$2 2 2_1$
C_{2h}			3	$P 2_1 2_1 2$	$2_1 2_1 2$
1	$P 2/m$	$2 m$	4	$P 2_1 2_1 2_1$	$2_1 2_1 2_1$
2	$P 2_1/m$	$2_1 m$	5	$C 2 2 2_1$	$C 2 2 2_1$
3	$C 2/m$	$C 2 m$	6	$C 2 2 2$	$C 2 2 2$
4	$P 2/c$	$2 c$	7	$F 2 2 2$	$F 2 2 2$
5	$P 2_1/c$	$2_1 c$	8 ¹⁾	$I 2 2 2$	$I 2 2 2$
6	$C 2/c$	$C 2 c$	9 ¹⁾	$I 2_1 2_1 2_1$	$I 2_1 2_1 2_1$
C_{2v}					
1	$P m m 2$	$m m$	V_h		
2	$P m c 2_1$	$m c$	1	$P 2/m 2/m 2/m$	$m m m$
3	$P c c 2$	$c c$	2	$P 2/n 2/n 2/n$	$n n n$
			3	$P 2/c 2/c 2/m$	$c c m$

1) Les groupes V_8 et V_9 comportent trois faisceaux d'axes binaires (respectivement parallèles à ox, oy, oz) qui renferment à la fois des axes de rotation et des axes helicoidaux. La constitution des faisceaux est la même dans les deux groupes, mais dans V_8 les axes de rotation des 3 faisceaux se coupent, tandisqu'ils ne se coupent pas dans V_9 . D'après nos conventions nous devrions attribuer le même symbole $I 2 2 2$ aux deux groupes. Arbitrairement nous écrivons $V_8 = I 2 2 2$, $V_9 = I 2_1 2_1 2_1$ mettant en évidence les axes de rotation dans V_8 , les axes helicoidaux dans V_9 . On pourrait écrire aussi $V_9 = I 2, 2, 2$ les virgules signifiant que les axes 2, 2, 2 ne se coupent pas entre eux.

Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé
4	$P 2/b \ 2/a \ 2/n$	$b \ a \ n$
5	$P 2_1/m \ 2/m \ 2/a$	$m \ m \ a$
6	$P 2_1/n \ 2_1/n \ 2/a$	$n \ n \ a$
7	$P 2/m \ 2/n \ 2_1/a$	$m \ n \ a$
8	$P 2_1/c \ 2/c \ 2/a$	$c \ c \ a$
9	$P 2_1/b \ 2_1/a \ 2/m$	$b \ a \ m$
10	$P 2_1/c \ 2_1/c \ 2/n$	$c \ c \ n$
11 1)	$P 2/b \ 2_1/c \ 2_1/m$	$b \ c \ m$
12 2)	$P 2_1/n \ 2_1/n \ 2/m$	$n \ n \ m$
13 3)	$P 2_1/m \ 2_1/m \ 2/n$	$m \ m \ n$
14	$P 2_1/b \ 2/c \ 2_1/n$	$b \ c \ n$
15	$P 2/b \ 2/c \ 2/a$	$b \ c \ a$
16	$P 2_1/n \ 2_1/m \ 2_1/a$	$m \ m \ a$
17	$C 2/m \ 2/c \ 2_1/m$	$C \ m \ c \ m$
18	$C 2/m \ 2/c \ 2_1/a$	$C \ m \ c \ a$
19	$C 2/m \ 2/m \ 2/m$	$C \ m \ m \ m$
20	$C 2/c \ 2/c \ 2/m$	$C \ c \ c \ m$
21	$C 2/m \ 2/m \ 2/a$	$C \ m \ m \ a$
22	$C 2/c \ 2/c \ 2/a$	$C \ c \ c \ a$
23	$F 2/m \ 2/m \ 2/m$	$F \ m \ m \ m$
24	$F 2/d \ 2/d \ 2/d$	$F \ d \ d \ d$
25	$I 2/m \ 2/m \ 2/m$	$I \ m \ m \ m$
26	$I 2/b \ 2/a \ 2/m$	$I \ b \ a \ m$
27	$I 2/b \ 2/c \ 2/a$	$I \ b \ c \ a$
28	$I 2/m \ 2/m \ 2/a$	$I \ m \ m \ a$

Groupes ternaires (système rhomboédrique).

C_3		
1	$C 3$	3
2	$C 3_1$	3_1
3	$C 3_2$	3_2
4	$R 3$	$R 3$
<hr/>		
C_{3i}		
1	$C \bar{3}$	$\bar{3}$
2	$R \bar{3}$	$R \bar{3}$

Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé
C_{3v}		
1	$C 3 \ m \ 1$	$3 \ m \ 1$
2	$H 3 \ m \ 1$	$C 3 \ 1 \ m$ $3 \ 1 \ m$
3	$C 3 \ c \ 1$	$3 \ c \ 1$
4	$H 3 \ c \ 1$	$C 3 \ 1 \ c$ $3 \ 1 \ c$
5	$R 3 \ m$	$3 \ m$
6	$R 3 \ c$	$3 \ c$
<hr/>		
D_3		
1	$H 3 \ 2 \ 1$	$C 3 \ 1 \ 2$ $3 \ 1 \ 2$
2	$C 3 \ 2 \ 1$	$3 \ 2 \ 1$
3	$H 3_1 \ 2 \ 1$	$C 3_1 \ 1 \ 2$ $3_1 \ 1 \ 2$
4	$C 3_1 \ 2 \ 1$	$3_1 \ 2 \ 1$
5	$H 3_2 \ 2 \ 1$	$C 3_1 \ 1 \ 2$ $3_2 \ 1 \ 2$
6	$C 3_2 \ 2 \ 1$	$3_2 \ 2 \ 1$
7	$R 3 \ 2 \ 1$	$R 3 \ 2$
<hr/>		
D_{3d}		
1	$H \bar{3} \ m \ 1$	$C \bar{3} \ 1 \ m$ $\bar{3} \ 1 \ 2/m$
2	$H \bar{3} \ c \ 1$	$C \bar{3} \ 1 \ c$ $\bar{3} \ 1 \ 2/c$
3	$C \bar{3} \ m \ 1$	$\bar{3} \ 2/m \ 1$
4	$C \bar{3} \ c \ 1$	$\bar{3} \ 2/c \ 1$
5	$R \bar{3} \ m$	$R \bar{3} \ 2/m$
6	$R \bar{3} \ c$	$R \bar{3} \ 2/c$

Groupes quaternaires (système quadratique).

S_4		
1	$P \bar{4}$	$\bar{4}$
2	$I \bar{4}$	$I \bar{4}$
<hr/>		
C_4		
1	$P 4$	4
2	$P 4_1$	4_1
3	$P 4_2$	4_2
4	$P 4_3$	4_3
5	$I 4$	$I 4$
6	$I 4_1$	$I 4_1$

- 1) $V_{\bar{h}}^{13}$ dans le nouveau livre de Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur 1923.
 2) $V_{\bar{h}}^{11}$ dans le nouveau livre de Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur 1923.
 3) $V_{\bar{h}}^{12}$ dans le nouveau livre de Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur 1923.

Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé
C_{4h}		
1	$P \frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$
2	$P \frac{4_2}{m}$	$\frac{4_2}{m}$
3	$P \frac{4}{n}$	$\frac{4}{n}$
4	$P \frac{4_2}{n}$	$\frac{4_2}{n}$
5	$I \frac{4}{m}$	$I \frac{4}{m}$
6	$I \frac{4_1}{a}$	$I \frac{4_1}{a}$

V_d		
1	$P \frac{4}{2} m$	$\frac{4}{2} m$
2	$P \frac{4}{2} c$	$\frac{4}{2} c$
3	$P \frac{4}{2} m$	$\frac{4}{2} m$
4	$P \frac{4}{2} c$	$\frac{4}{2} c$
5	$C \frac{4}{2} m$	$\frac{4}{2} m$
6	$C \frac{4}{2} c$	$\frac{4}{2} c$
7	$C \frac{4}{2} b$	$\frac{4}{2} b$
8	$C \frac{4}{2} n$	$\frac{4}{2} n$
9	$F \frac{4}{2} m$	$I \frac{4}{2} m$
10	$F \frac{4}{2} c$	$I \frac{4}{2} c$
11	$I \frac{4}{2} m$	$I \frac{4}{2} m$
12	$I \frac{4}{2} d$	$I \frac{4}{2} d$

C_{4v}		
1	$P \frac{4}{m} m$	$\frac{4}{m} m$
2	$P \frac{4}{b} m$	$\frac{4}{b} m$
3	$P \frac{4_2}{c} m$	$\frac{4_2}{c} m$
4	$P \frac{4_2}{n} m$	$\frac{4_2}{n} m$
5	$P \frac{4}{c} c$	$\frac{4}{c} c$
6	$P \frac{4}{n} c$	$\frac{4}{n} c$
7	$P \frac{4_2}{m} c$	$\frac{4_2}{m} c$
8	$P \frac{4_2}{m} c$	$\frac{4_2}{m} c$
9	$I \frac{4}{m} m$	$\frac{4}{m} m$
10	$I \frac{4}{c} m$	$\frac{4}{c} m$
11	$I \frac{4_1}{m} d$	$\frac{4_1}{m} d$
12	$I \frac{4_1}{c} d$	$\frac{4_1}{c} d$

D_4		
1	$P \frac{4}{2} 2$	$\frac{4}{2} 2$
2	$P \frac{4}{2_1} 2$	$\frac{4}{2_1} 2$
3	$P \frac{4_1}{2} 2$	$\frac{4_1}{2} 2$
4	$P \frac{4_1}{2_1} 2$	$\frac{4_1}{2_1} 2$
5	$P \frac{4_1}{2} 2$	$\frac{4_1}{2} 2$
6	$P \frac{4_2}{2_1} 2$	$\frac{4_2}{2_1} 2$
7	$P \frac{4_2}{2} 2$	$\frac{4_2}{2} 2$
8	$P \frac{4_3}{2_1} 2$	$\frac{4_3}{2_1} 2$
9	$I \frac{4}{2} 2$	$I \frac{4}{2} 2$
10	$I \frac{4_1}{2} 2$	$I \frac{4_1}{2} 2$

Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé
D_{4h}		
1	$P \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{m} m m$
2	$P \frac{4}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{c}$	$\frac{4}{m} c c$
3	$P \frac{4}{n} \frac{2}{b} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{n} b m$
4	$P \frac{4}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{c}$	$\frac{4}{n} n c$
5	$P \frac{4}{m} \frac{2_1}{b} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{m} b m$
6	$P \frac{4}{m} \frac{2}{n} \frac{2}{c}$	$\frac{4}{m} n c$
7	$P \frac{4}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{n} m m$
8	$P \frac{4}{n} \frac{2_1}{c} \frac{2}{c}$	$\frac{4}{n} c c$
9	$P \frac{4_2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}$	$\frac{4_2}{m} m c$
10	$P \frac{4_2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$	$\frac{4_2}{m} c m$
11	$P \frac{4_2}{n} \frac{2}{b} \frac{2}{c}$	$\frac{4_2}{n} b c$
12	$P \frac{4_2}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{m}$	$\frac{4_2}{n} n m$
13	$P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{b} \frac{2}{c}$	$\frac{4_2}{m} b c$
14	$P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m}$	$\frac{4_2}{m} n m$
15	$P \frac{4_2}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2}{c}$	$\frac{4_2}{n} m c$
16	$P \frac{4_2}{n} \frac{2_1}{c} \frac{2}{m}$	$\frac{4_2}{n} c m$
17	$I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$I \frac{4}{m} m m$
18	$I \frac{4}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$	$I \frac{4}{m} c m$
19	$I \frac{4_1}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{d}$	$I \frac{4_1}{a} m d$
20	$I \frac{4_1}{a} \frac{2}{c} \frac{2}{d}$	$I \frac{4_1}{a} c d$

Groupes sénaires (système hexagonal).

C_{3h}		
1	$C \frac{6}{5}$	$\frac{6}{5}$
C_6		
1	$C \frac{6}{6}$	$\frac{6}{6}$
2	$C \frac{6_1}{6_1}$	$\frac{6_1}{6_1}$
3	$C \frac{6_5}{6_5}$	$\frac{6_5}{6_5}$
4	$C \frac{6_4}{6_4}$	$\frac{6_4}{6_4}$
5	$C \frac{6_2}{6_2}$	$\frac{6_2}{6_2}$
6	$C \frac{6_3}{6_3}$	$\frac{6_3}{6_3}$
C_{6h}		
1	$C \frac{6}{m}$	$\frac{6}{m} m$
2	$C \frac{6_3}{m}$	$\frac{6_3}{m} m$
D_{3h}		
1	$C \frac{6}{5} m \frac{2}{2}$	$\frac{6}{5} m \frac{2}{2}$
2	$C \frac{6}{5} c \frac{2}{2}$	$\frac{6}{5} c \frac{2}{2}$
3	$H \frac{6}{5} m \frac{2}{2}$	$\frac{6}{5} m \frac{2}{2}$
4	$H \frac{6}{5} c \frac{2}{2}$	$\frac{6}{5} c \frac{2}{2}$
C_{6v}		
1	$C \frac{6}{6} m m$	$\frac{6}{6} m m$
2	$C \frac{6}{6} c c$	$\frac{6}{6} c c$
3	$C \frac{6_3}{6_3} c m$	$\frac{6_3}{6_3} c m$
4	$C \frac{6_3}{6_3} m c$	$\frac{6_3}{6_3} m c$

Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé	Symbole de Schoenflies	Symbole nouveau complet	Symbole abrégé
D_6			T_d		
4	$C 6 \ 2 \ 2$	$6 \ 2$	4	$P \bar{4} \ 3 \ m$	$\bar{4} \ 3 \ m$
2	$C 6_1 \ 2 \ 2$	$6_1 \ 2$	2	$F \bar{4} \ 3 \ m$	$F \bar{4} \ 3 \ m$
3	$C 6_5 \ 2 \ 2$	$6_5 \ 2$	3	$I \bar{4} \ 3 \ m$	$I \bar{4} \ 3 \ m$
4	$C 6_4 \ 2 \ 2$	$6_4 \ 2$	4	$P \bar{4} \ 3 \ c$	$\bar{4} \ 3 \ c$
5	$C 6_2 \ 2 \ 2$	$6_2 \ 2$	5	$F \bar{4} \ 3 \ c$	$F \bar{4} \ 3 \ c$
6	$C 6_3 \ 2 \ 2$	$6_3 \ 2$	6	$I \bar{4} \ 3 \ d$	$I \bar{4} \ 3 \ d$
D_{6h}			O		
4	$C 6/m \ 2/m \ 2/m$	$6 \ m \ m \ m$	4	$P 4 \ 3 \ 2$	$4 \ 3$
2	$C 6/m \ 2/c \ 2/c$	$6 \ m \ c \ c$	2	$P 4_2 \ 3 \ 2$	$4_2 \ 3$
3	$C 6_3/m \ 5/c \ 2/m$	$6 \ m \ c \ m$	3	$F 4 \ 3 \ 2$	$F 4 \ 3$
4	$C 6_3/m \ 2/m \ 2/c$	$6 \ m \ m \ c$	4	$F 4_1 \ 3 \ 2$	$F 4_1 \ 3$
Groupes à 4 axes ternaires (système cubique).			5	$I 4 \ 3 \ 2$	$I 4_3 \ 3$
T			6	$P 4_1 \ 3 \ 2$	$4_1 \ 3$
4	$P 2 \ 3$	$2 \ 3$	7	$P 4_3 \ 3 \ 2$	$4_3 \ 3$
2	$F 2 \ 3$	$F 2 \ 3$	8	$I 4_1 \ 3 \ 2$	$I 4_1 \ 3$
3 ¹⁾	$I 2 \ 3$	$I 2 \ 3$	O_h		
4	$P 2_1 \ 3$	$2_1 \ 3$	4	$P 4/m \ 3 \ 2/m$	$m \ 3 \ m$
5 ¹⁾	$I 2_1 \ 3$	$I 2_1 \ 3$	2	$P 4/n \ 3 \ 2/c$	$n \ 3 \ c$
T_h			3	$P 4_2/m \ 3 \ 2/c$	$m \ 3 \ c$
4	$P 2/m \ \bar{3}$	$m \ 3$	4	$P 4_2/n \ 3 \ 2/m$	$n \ 3 \ m$
2	$P 2/n \ \bar{3}$	$n \ 3$	5	$F 4/m \ 3 \ 2/m$	$F m \ 3 \ m$
3	$F 2/m \ \bar{3}$	$F m \ 3$	6	$F 4/m \ 3 \ 2/c$	$F m \ 3 \ c$
4	$F 2/d \ \bar{3}$	$F d \ 3$	7	$F 4_1/d \ 3 \ 2/m$	$F d \ 3 \ m$
5	$I 2/m \ \bar{3}$	$I m \ 3$	8	$F 4_1/d \ 3 \ 2/c$	$F d \ 3 \ c$
6	$P 2_1/c \ \bar{3}$	$c \ 3$	9	$I 4/m \ 3 \ 2/m$	$I m \ 3 \ m$
7	$I 2/c \ \bar{3}$	$I c \ 3$	10	$I 4_1/c \ 3 \ 2/d$	$I c \ 3 \ d$

4) Les groupes T_3 et T_5 donnent lieu à la même remarque que leurs sous-groupes V_8 et V_9 . Ils comportent trois faisceaux d'axes binaires de direction ox , oy , oz formés à la fois d'axes de rotation et d'axes helicoidaux. Dans T_3 les axes de rotation des 3 faisceaux se coupent et coupent les axes ternaires. Dans T_5 ils ne se coupent pas et ne rencontrent pas les axes ternaires. Nous mettons arbitrairement en évidence les axes de rotation dans le symbole de $T_3 = 2 \ 3$, les axes helicoidaux dans le symbole de $T_5 = 2_1 \ 3$. On pourrait aussi écrire $T_5 = 2, 3$ la virgule signifiant que les axes 2 et 3 ne se coupent pas.

Tableau des 230 groupes à 3 translations indépendantes, selon la notation adoptée à Zürich, 28—31 août 1930.

$C_1^1 - P1$	$C_{2v}^{18} - Fmm$	$D_{2h}^{20} - Cccm$	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$
$C_i^4 - P\bar{1}$	$C_{2v}^{19} - Fdd$	$D_{2h}^{21} - Cmma$	$D_{3d}^6 - R\bar{3}c$
$C_s^1 - Pm$	$C_{2v}^{20} - Imm$	$D_{2h}^{22} - Ccca$	$S_4^1 - P\bar{4}$
$C_s^2 - Pc$	$C_{2v}^{21} - Iba$	$D_{2h}^{23} - Fmmm$	$S_4^2 - I\bar{4}$
$C_s^3 - Cm$	$C_{2v}^{22} - Ima$	$D_{2h}^{24} - Fddd$	$C_4^1 - P\bar{4}$
$C_s^4 - Cc$	$D_2^1 - P222$	$D_{2h}^{25} - Immm$	$C_4^2 - P\bar{4}_1$
$C_2^1 - P2$	$D_2^2 - P222_1$	$D_{2h}^{26} - Ibam$	$C_4^3 - P\bar{4}_2$
$C_2^2 - P2_1$	$D_2^3 - P2_12_12$	$D_{2h}^{27} - Ibeca$	$C_4^4 - P\bar{4}_3$
$C_2^3 - C2$	$D_2^4 - P2_12_12_1$	$D_{2h}^{28} - Imma$	$C_4^5 - I\bar{4}$
$C_{2h}^1 - P2/m$	$D_2^5 - C222_1$	$C_3^1 - C3$	$C_4^6 - I\bar{4}_1$
$C_{2h}^2 - P2_1/m$	$D_2^6 - C222$	$C_3^2 - C3_1$	$C_{4h}^1 - P\bar{4}/m$
$C_{2h}^3 - C2/m$	$D_2^7 - F222$	$C_3^3 - C3_2$	$C_{4h}^2 - P\bar{4}_2/m$
$C_{2h}^4 - P2/c$	$D_2^8 - I222$	$C_3^4 - R\bar{3}$	$C_{4h}^3 - P\bar{4}/n$
$C_{2h}^5 - P2_1/c$	$D_2^9 - I2_12_12_1$	$C_{3i}^1 - C\bar{3}$	$C_{4h}^4 - P\bar{4}_3/n$
$C_{2h}^6 - C2/c$	$D_{2h}^1 - Pmmm$	$C_{3i}^2 - R\bar{3}$	$C_{4h}^5 - I\bar{4}/m$
$C_{2v}^1 - Pmm$	$D_{2h}^2 - Pnnn$	$C_{3v}^1 - C3m$	$C_{4h}^6 - I\bar{4}_1/a$
$C_{2v}^2 - Pmc$	$D_{2h}^3 - Pccm$	$C_{3v}^2 - H3m$	$D_{2d}^1 - P\bar{4}2m$
$C_{2v}^3 - Pcc$	$D_{2h}^4 - Pban$	$C_{3v}^3 - C3c$	$D_{2d}^2 - P\bar{4}2c$
$C_{2v}^4 - Pma$	$D_{2h}^5 - Pmma$	$C_{3v}^4 - H3c$	$D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$
$C_{2v}^5 - Pca$	$D_{2h}^6 - Pnna$	$C_{3v}^5 - R3m$	$D_{2d}^4 - P\bar{4}2_1c$
$C_{2v}^6 - Pnc$	$D_{2h}^7 - Pmna$	$C_{3v}^6 - R3c$	$D_{2d}^5 - C\bar{4}2m$
$C_{2v}^7 - Pmn$	$D_{2h}^8 - Pcca$	$D_3^1 - H32$	$D_{2d}^6 - C\bar{4}2c$
$C_{2v}^8 - Pba$	$D_{2h}^9 - Pbam$	$D_3^2 - C32$	$D_{2d}^7 - C\bar{4}2b$
$C_{2v}^9 - Pna$	$D_{2h}^{10} - Pccn$	$D_3^3 - H3_12$	$D_{2d}^8 - C\bar{4}2n$
$C_{2v}^{10} - Pnn$	$D_{2h}^{11} - Pbcm$	$D_3^4 - C3_12$	$D_{2d}^9 - F\bar{4}2m$
$C_{2v}^{11} - Cmm$	$D_{2h}^{12} - Pnnm$	$D_3^5 - H3_22$	$D_{2d}^{10} - F\bar{4}2c$
$C_{2v}^{12} - Cmc$	$D_{2h}^{13} - Pmmm$	$D_3^6 - C3_22$	$D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$
$C_{2v}^{13} - Ccc$	$D_{2h}^{14} - Pbcn$	$D_3^7 - R32$	$D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$
$C_{2v}^{14} - Amm$	$D_{2h}^{15} - Pbca$	$D_{3d}^1 - H\bar{3}m$	$C_{4v}^1 - P\bar{4}mm$
$C_{2v}^{15} - Abm$	$D_{2h}^{16} - Pnma$	$D_{3d}^2 - H\bar{3}c$	$C_{4v}^2 - P\bar{4}bm$
$C_{2v}^{16} - Ama$	$D_{2h}^{17} - Cmc$	$D_{3d}^3 - C\bar{3}m$	$C_{4v}^3 - P\bar{4}cm$
$C_{2v}^{17} - Aba$	$D_{2h}^{18} - Cmc$	$D_{3d}^4 - C\bar{3}c$	$C_{4v}^4 - P\bar{4}nm$

$C_{4v}^6 - P\bar{4}cc$	$D_{4h}^9 - P\bar{4}/mme$	$C_{6v}^1 - C6mm$	$T_h^7 - Ia3$
$C_{4v}^6 - P\bar{4}nc$	$D_{4h}^{10} - P\bar{4}/mcm$	$C_{6v}^2 - C6cc$	$T_d^1 - P\bar{4}3m$
$C_{4v}^7 - P\bar{4}mc$	$D_{4h}^{11} - P\bar{4}/nbc$	$C_{6v}^3 - C6cm$	$T_d^2 - F\bar{4}3m$
$C_{4v}^8 - P\bar{4}bc$	$D_{4h}^{12} - P\bar{4}/nnm$	$C_{6v}^4 - C6mc$	$T_d^3 - I\bar{4}3m$
$C_{4v}^9 - I\bar{4}mm$	$D_{4h}^{13} - P\bar{4}/mbc$	$D_6^1 - C6_2$	$T_d^4 - P\bar{4}3n$
$C_{4v}^{10} - I\bar{4}cm$	$D_{4h}^{14} - P\bar{4}/mnm$	$D_6^2 - C6_1_2$	$T_d^5 - F\bar{4}3c$
$C_{4v}^{11} - I\bar{4}md$	$D_{4h}^{15} - P\bar{4}/nmc$	$D_6^3 - C6_5_2$	$T_d^6 - I\bar{4}3d$
$C_{4v}^{12} - I\bar{4}cd$	$D_{4h}^{16} - P\bar{4}/necm$	$D_6^4 - C6_4_2$	$O^1 - P\bar{4}3$
$D_4^1 - P\bar{4}_2$	$D_{4h}^{17} - I\bar{4}/mmm$	$D_6^5 - C6_2_2$	$O^2 - P\bar{4}_23$
$D_4^2 - P\bar{4}_2_1$	$D_{4h}^{18} - I\bar{4}/mcm$	$D_6^6 - C6_3_2$	$O^3 - F\bar{4}3$
$D_4^3 - P\bar{4}_1_2$	$D_{4h}^{19} - I\bar{4}/amd$	$D_{6h}^1 - C6/mmm$	$O^1 - F\bar{4}_13$
$D_4^4 - P\bar{4}_1_2_1$	$D_{4h}^{20} - I\bar{4}/acd$	$D_{6h}^2 - C6/mcc$	$O^5 - I\bar{4}3$
$D_4^5 - P\bar{4}_2_2$	$C_{3h}^1 - C\bar{6}$	$D_{6h}^3 - C6/mcm$	$O^6 - P\bar{4}_13$
$D_4^6 - P\bar{4}_2_2_1$	$C_6^1 - C6$	$D_{6h}^4 - C6/mmc$	$O^7 - P\bar{4}_33$
$D_4^7 - P\bar{4}_3_2$	$C_6^2 - C6_1$	$T^1 - P23$	$O^8 - I\bar{4}_13$
$D_4^8 - P\bar{4}_3_2_1$	$C_6^3 - C6_5$	$T^2 - F23$	$O_h^1 - Pm3m$
$D_4^9 - I\bar{4}_2$	$C_6^4 - C6_4$	$T^3 - I23$	$O_h^2 - Pn3n$
$D_4^{10} - I\bar{4}_1_2$	$C_6^5 - C6_2$	$T^4 - P2_13$	$O_h^3 - Pm3m$
$D_{4h}^1 - P\bar{4}/mmm$	$C_6^6 - C6_3$	$T^5 - I2_13$	$O_h^4 - Pn3m$
$D_{4h}^2 - P\bar{4}/mcc$	$C_{6h}^1 - C6/m$	$T_h^1 - Pm3$	$O_h^5 - Fm3m$
$D_{4h}^3 - P\bar{4}/nbm$	$C_{6h}^2 - C6_3/m$	$T_h^2 - Pn3$	$O_h^6 - Fm3c$
$D_{4h}^4 - P\bar{4}/nnc$	$D_{3h}^1 - C\bar{6}m_2$	$T_h^3 - Fm3$	$O_h^7 - Fd3m$
$D_{4h}^5 - P\bar{4}/mbm$	$D_{3h}^2 - C\bar{6}c_2$	$T_h^4 - Fd3$	$O_h^8 - Fd3c$
$D_{4h}^6 - P\bar{4}/mnc$	$D_{3h}^3 - H\bar{6}m_2$	$T_h^5 - Im3$	$O_h^9 - Im3m$
$D_{4h}^7 - P\bar{4}/nmm$	$D_{3h}^4 - H\bar{6}c_2$	$T_h^6 - Pa3$	$O_h^{10} - Ia3d$
$D_{4h}^8 - P\bar{4}/ncc$			

Les symboles des groupes à trois translations indépendantes résultant ainsi sont unis dans le tableau p. 557—558. C'est le système de notation adopté par la conférence internationale de Zürich, 28—31 août 1930¹⁾. On y a résolu de donner ensemble le symbole dérivé ici et, celui de Schoenflies, comme le tableau le montre.

1) Cf. Z. Krist. 75, 159, 430.

Reçu 2. décembre 1930.

Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von Ch. Mauguin.

Von

C. Hermann in Stuttgart.

Der in der vorstehenden Arbeit von Herrn Mauguin mitgeteilte Vorschlag zur Benennung der Raumgruppen lehnt sich an zwei Systeme an, die schon in verschiedenen Laboratorien bei der praktischen Bestimmung von Kristallstrukturen benutzt worden sind. Das erste dieser Systeme ist von C. Hermann 1928—1929 in einer Reihe von Aufsätzen in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden¹⁾. Das andere System ist von Ch. Mauguin aufgestellt und von ihm bei Vorlesungen und Strukturbestimmungen benutzt worden. Es ist noch nie veröffentlicht worden. Die Änderungen gegenüber diesen älteren Systemen sind in zahlreichen Besprechungen, vor allem zwischen den beiden Verfassern dieser Systeme und den Herren J. D. Bernal und P. P. Ewald, vorbereitet und in Zürich am 30. und 31. Juli 1930 von dem versammelten Nomenklatur- und Tabellenausschuß²⁾ angenommen worden. Es erscheint angebracht, die Änderungen, die dieser endgültige Vorschlag gegenüber dem früher veröffentlichten System von C. Hermann aufweist, kurz zu begründen.

1. Die früher benutzte Verbindung der Schoenfliesschen Kristallklassensymbole mit weiteren Zeichen für die Symmetrieelemente enthält zahlreiche doppelte Darstellungen des gleichen Symmetrieelements. So ist z. B. in $D_h^4 p\mu\mu\mu$ die horizontale Spiegelebene einmal durch den Index h , ein zweites Mal durch das erste der drei μ ausgedrückt. Tatsächlich genügen in diesem Fall die drei Spiegelebenen vollständig zur Beschreibung der Raumgruppe, wenn man nur noch angibt, unter welchen Winkeln sie einander schneiden, d. h. welchem Kristallsystem die Raumgruppe angehört. Es genügt daher, wenn man statt des vollständigen Schoenfliesschen Klassensymbols D_h^4 allein das Kristallsystem angibt, etwa durch die Zahl 4. Das bedeutet eine Abkürzung der alten Hermannschen Symbole. Die vollständige Durchführung ist in der Arbeit von Herrn Mauguin dargestellt.

2. Der Gebrauch der griechischen Buchstaben für die Spiegelebenen ist unbequem, namentlich beim Gebrauch der Schreibmaschine. Der Aus-

1) Z. Krist. **68**, 257. 1928; **69**, 226, 250 und 533. 1929. 2) Z. Krist. **75**, 159. 1930.

schuß hat daher beschlossen, sie durch die entsprechenden lateinischen Buchstaben zu ersetzen. Um Verwechslungen mit den Zeichen der Translationsgruppen zu vermeiden, sollen für diese große Buchstaben benutzt werden.

3. Der Gebrauch zweier Zahlen für die Schraubenachsen, wie er aus der Arbeit von Mauguin zu ersehen ist, hat gegenüber der alten Darstellung den Vorteil, daß Achsen verschiedener Zähligkeit stets verschiedene Symbole bekommen. Außerdem wird die Zahl 4 frei zur Kennzeichnung von kristallographischen Richtungen, die kein Symmetrielement enthalten. Das ist besonders nützlich zur Darstellung einer Raumgruppe bei ungewöhnlicher Achsenwahl. Die verschiedenen Tabellen in der Arbeit von Mauguin enthalten zahlreiche Beispiele für diese Verwendung der Zahl 4. In den Symbolen der Raumgruppen in Normalaufstellung kann diese 4 immer fortgelassen werden, da hier die Lage der Symmetrieelemente im Achsenkreuz von vornherein vereinbart ist. In der Schluß-tabelle der beschlossenen Raumgruppensymbole kommt daher das Zeichen 4 nicht vor.

4. Die normierte Aufstellung der rhombischen Raumgruppen ist abgeändert worden. Bei dem früher von Hermann benutzten alphabetischen Ordnungsprinzip fallen ausgezeichnete Richtungen der Raumgruppen regellos in die a -, b - oder c -Achse. Die neue Normierungsmethode zeichnet regelmäßig die c -Achse vor den beiden anderen aus. Da die Raumgruppen der rhombischen Holoedrie durch ihre Spiegelebenen gekennzeichnet werden, so ist das Prinzip von Schoenflies, das die Normalaufstellung nach den digonalen Achsen wählte, hier ungeeignet. An seine Stelle treten die folgenden Regeln:

a) In Raumgruppen, die nur m - oder n -Ebenen enthalten, bekommen in der Normalaufstellung die ersten beiden Ebenen das gleiche Symbol.

b) In Raumgruppen mit zwei m - oder n -Ebenen werden diese in die (100) - und (010) -Ebene gelegt, und zwar so, daß das Symbol der dritten Ebene a wird.

c) In Raumgruppen mit nur einer m - oder n -Ebene wird diese in die (001) -Ebene gelegt. Ist unter den übrigen Spiegelebenen eine solche, die dann das Symbol c erhalten würde, so wird diese parallel (010) gelegt.

d) In Raumgruppen ohne m - und n -Ebenen werden die Achsen stets so gewählt, daß das zweite Symbol c , das dritte a ist.

5. Der Gebrauch dieser neuen Symbole ist so gedacht, daß man für eine Übergangszeit die vollständigen Schoenflies'schen und die neuen Symbole nebeneinander angibt, wie es in der Schluß-tabelle der Arbeit von Herrn Mauguin geschehen ist. Diese Kombinationen sind nur wenig

länger als die Symbole nach Hermann und haben den Vorteil, daß man später den ersten Teil fallen lassen kann, sobald die neuen Symbole genügend eingebürgert sind, um ohne weiteres verstanden zu werden. Der Rest, d. h. das neue Symbol enthält schon für sich allein alle Angaben, die zur Kennzeichnung der Raumgruppe notwendig sind.

In Anbetracht dessen, daß das Hermannsche Benennungssystem schon in einer Reihe von Arbeiten benutzt worden ist, schien es wünschenswert, auf die Beziehungen zwischen diesem älteren System und dem neuen, von dem internationalen Nomenklaturausschuß angenommenen, hinzuweisen. Wie man sieht, sind die Unterschiede so gering, daß der Übergang von den Bezeichnungen des einen zu denen des anderen Systemes keine Schwierigkeiten macht.

Stuttgart, den 14. Januar 1931.

Institut für theoretische Physik.

Eingegangen den 15. Januar 1931.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Berechnung der Coulombschen Gitterenergie für den Wurtzittyp.

Von Bernhard Groß in Stuttgart.

1. Gitterenergie und erregendes Potential.

Die elektrostatische Energie eines Systems diskreter Ladungen bestimmt sich aus den Größen ϵ_s der einzelnen Ladungen und dem an dem Ort der Ladung s jeweils herrschenden »erregenden Potential« φ_s zu

$$E = \frac{1}{2} \sum_s \epsilon_s \varphi_s$$

wobei über sämtliche Ladungen des Systems zu summieren ist. Um diesen Ausdruck zur Berechnung von Gitterenergien zu verwenden, braucht man unter ϵ_s nur die Ladungen der Gitteratome zu verstehen.

Um die Gitterenergie pro Mol zu erhalten, genügt es, zunächst für eine Zelle zu rechnen, also die Summation von s nur über die zu einer Zelle gehörenden Atome zu erstrecken, und den so erhaltenen Ausdruck mit der Zahl der Zellen im Mol zu multiplizieren, das heißt mit L/Z , wenn L die Loschmidt'sche Zahl und Z die Anzahl der Moleküle in einer Zelle sind. Hiermit ist die Aufgabe zurückgeführt auf die Bestimmung der erregenden Potentiale φ_s .

2. Allgemeines Verfahren der Potentialberechnung.

Das am Ort eines bestimmten Atomes $s = t'$ herrschende Potential $\varphi_{t'}$ ist

$$\varphi_{t'} = \sum_t \epsilon_t \varphi_t.$$

Diese Summe, die über das ganze Gitter mit Ausnahme des Aufpunktes zu erstrecken ist, konvergiert als Summe von Coulombschen Einzelpotentialen sehr schlecht, nämlich überhaupt nur dann, wenn man die Ladungen verschiedenen Vorzeichens in geeigneter Weise zusammenfaßt. Durch eine von Ewald gegebene Umformung¹⁾ kann man jedoch folgenden für die numerische Rechnung recht bequemen Ausdruck erhalten, bei dem die Summation zerlegt ist in eine solche über das Atomgitter, und eine zweite über das dazu reziproke Gitter. Es ist nämlich

$$\varphi_{t'} = \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)}$$

$$\varphi^{(1)} = \frac{\delta^2}{\pi V} \sum_h S_h e^{-\frac{\pi^2}{\eta^2} h^2 \delta^2} - \frac{\epsilon_{t'} 2 \eta}{\delta V \pi}$$

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\delta} \sum_{it} \frac{\epsilon_t \left\{ 1 - \mathcal{O} \left(\frac{\eta R_{it}}{\delta} \right) \right\}}{\frac{R_{it}}{\delta}}.$$

1) P. P. Ewald, Ann. Physik **64**, 253. 1916.

Die Bedeutung der vorkommenden Größen ist: $S_{h'}$ ist der Strukturfaktor; er ist definiert als

$$S_{h'} = \sum_t \varepsilon_t e^{-2\pi i(h_h r_t - r_t)}$$

wobei zu summieren ist über sämtliche Ladungen ε_t und Ortsvektoren r_t der Basispunkte. $r_{t'}$ ist der Ortsvektor des Atoms, an dessen Stelle das Potential bestimmt werden soll und $\varepsilon_{t'}$ seine Ladung. h_h ist der Fahrstrahl nach den Gitterpunkten im reziproken Gitter; R_{lt} die Abstände der Gitteratome vom Aufpunkt im Atomgitter; also wenn \mathfrak{R}_l der Fahrstrahl im Translationsgitter ist

$$R_{lt} = |\mathfrak{R}_l + r_t - r_{t'}|.$$

δ ist eine beliebig zu wählende Längenkonstante des Gitters; V das Volumen der Gitterzelle im Atomgitter; \mathcal{O} das Fehlerintegral

$$\mathcal{O}(x) = \frac{2}{V\pi} \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

Die Größe η ist eine beliebig wählbare Zahl. Sie bestimmt die Konvergenzverhältnisse der beiden Reihen. Für große Werte von η wird nur die erste, für kleine Werte nur die zweite Reihe zu berücksichtigen sein.

Die Rechnung gestaltet sich am bequemsten bei einer solchen Wahl von η , daß beide Reihen etwa gleich gut konvergieren. Zur Kontrolle der Rechnung wird diese mit 2 verschiedenen Werten η durchgeführt werden. Das Ergebnis muß in beiden Fällen dasselbe sein.

3. Atomgitter und reziprokes Gitter für Wurtzit.

Das Atomgitter ist hexagonal. Hexagonale Achsen $a_1 a_2 a_3$. Achsenverhältnis $c = |a_3| : |a_1| = 1,633 = \sqrt{\frac{8}{3}}$.

$$\text{Basisgruppe } 2Zn \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad 2S \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{8}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}.$$

Bezeichnen $a_1^1 a_2^1 a_3^1$ drei Einheitsvektoren in Richtung der Achsen $a_1 a_2 a_3$; und wählt man δ als Kantenlänge der Gitterzelle in Richtung a_1 oder a_2 ; so ist

$$a_1 = \delta a_1^1 \quad a_2 = \delta a_2^1 \quad a_3 = c \cdot \delta a_3^1.$$

Das Translationsgitter läßt sich dann darstellen durch den Fahrstrahl

$$\mathfrak{R}_l = \delta (l_1 a_1^1 + l_2 a_2^1 + c l_3 a_3^1)$$

$$|\mathfrak{R}_l| = R_l = \delta \sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + c^2 l_3^2} = \delta \sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \frac{8}{3} l_3^2}.$$

Das Volumen der Gitterzelle im Atomgitter ist

$$V = a_1 [a_2 a_3] = \delta^3 c a_1^1 [a_2^1 a_3^1] = \delta^3 c V^1$$

$$V^1 = a_1^1 [a_2^1 a_3^1] = \frac{1}{2} \sqrt{3}.$$

Die Achsenvektoren b des reziproken Gitters sind definiert durch

$$a_i b_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 0 & i \neq k \\ 1 & i = k \end{cases}.$$

Man erhält daraus für den Fahrstrahl im reziproken Gitter

$$\begin{aligned} \mathfrak{h}_h &= h_1 \mathfrak{b}_1 + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3 \\ &= \frac{h_1 [a_2 a_3] + h_2 [a_3 a_1] + h_3 [a_1 a_2]}{a_1 [a_2 a_3]} \\ &= \frac{1}{\delta} \left\{ \frac{1}{V^1} (h_1 \mathfrak{b}_1^1 + h_2 \mathfrak{b}_2^1) + \frac{h_3}{c} \mathfrak{b}_3^1 \right\} \\ \mathfrak{h}_h^2 &= \frac{1}{\delta^2} \left\{ \left(\frac{1}{V^1} \right)^2 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{1}{c^2} h_3^2 \right\} \end{aligned}$$

und schließlich mit den Werten für V^1 und c

$$\mathfrak{h}_h^2 = \frac{1}{\delta^2} \left\{ \frac{1}{3} (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{8}{3} h_3^2 \right\}.$$

Ferner ist noch für

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= x a_1 + y a_2 + z a_3 \\ \mathfrak{h}_h \mathbf{r} &= x h_1 + y h_2 + z h_3. \end{aligned}$$

4. Der Strukturfaktor und die gleichwertigen Punkte im reziproken Gitter.

Als Aufpunkt zur Berechnung des erregenden Potentials wird das Zn -Atom (0 0 0) gewählt. Bei der Bestimmung des Strukturfaktors hat man also $\mathbf{r}_0 = 0$ zu setzen und erhält mit $\varepsilon_{Zn} = \varepsilon \varepsilon_S = -\varepsilon$ als Strukturfaktor

$$S_{h0} = \varepsilon \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{2}{3} h_1 + \frac{1}{3} h_2 + \frac{1}{2} h_3 \right)} - e^{2\pi i \frac{5}{8} h_3} - e^{2\pi i \left(\frac{2}{3} h_1 + \frac{1}{3} h_2 + \frac{1}{8} h_3 \right)} \right\}.$$

Dies läßt sich auch schreiben als

$$S_{h0} = \varepsilon \left(1 + e^{\frac{2\pi i}{3} (2h_1 + h_2)} e^{\frac{2\pi i}{2} h_3} \right) \left(1 - e^{2\pi i \frac{5}{8} h_3} \right).$$

Die den Strukturfaktor enthaltende Reihe ist über das reziproke Gitter zu erstrecken. Man faßt bei ihrer Berechnung alle gleichwertigen Punkte — d. h. solche mit gleichem $|\mathfrak{h}_h|$ — zusammen. Für sie ist die Exponentialfunktion, die ja nur von \mathfrak{h}_h^2 abhängt, dieselbe; sie ist mit der Summe der Strukturfaktoren dieser Punkte zu multiplizieren. Es gelingt aber gleichwertigen Punkten auch einen gemeinsamen Strukturfaktor zuzuordnen, der dann nur noch mit der Zahl dieser Punkte multipliziert zu werden braucht. Um dies zu sehen, schreibt man den Strukturfaktor mit den Beziehungen:

$$\begin{aligned} e^{\frac{2\pi i}{3} (2h_1 + h_2)} &= A = \Re_A + i \Im_A \\ e^{\frac{2\pi i}{2} h_3} &= B = \Re_B \\ e^{2\pi i \frac{5}{8} h_3} &= C = \Re_C + i \Im_C \end{aligned}$$

in der Form

$$\begin{aligned} S &= \varepsilon \{ 1 + (\Re_A + i \Im_A) \Re_B \} \{ 1 - \Re_C - i \Im_C \} \\ &= \varepsilon \{ 1 - \Re_C + \Re_A \Re_B - \Re_A \Re_B \Re_C + \Im_A \Re_B \Im_C \\ &\quad + i (-\Im_C + \Im_A \Re_B - \Im_A \Re_B \Re_C - \Re_A \Re_B \Im_C) \}. \end{aligned}$$

Für gleichwertige Punkte können für den dritten Index nur die Werte $+h_3$ und $-h_3$ auftreten. Bei jedem Wert von h_1 und h_2 erhält man also

für C zwei konjugiert komplexe Werte. Bei der Summation von S über gleichwertige Punkte müssen in obigem Ausdruck also alle Glieder, die \Im_C enthalten, wegfallen. Es bleiben noch imaginäre Glieder. Nun ist aber $\varphi^{(2)}$ rein reell. Das Gesamtpotential φ muß sich bei entsprechender Wahl von η durch $\varphi^{(2)}$ allein ausdrücken lassen, ist also bestimmt auch rein reell. Also muß auch $\varphi^{(1)}$ reell sein, denn auch dieses muß ja, bei geeignetem η , das Potential φ darstellen können. Die imaginären Glieder in $\varphi^{(1)}$ müssen verschwinden. Und daß dies wirklich der Fall ist, erkennt man bei Untersuchung der Abhängigkeit von h_1 und h_2 .

Hält man h_3 fest, so sind, wie sich aus der Figur ersehen läßt, folgende Punkte gleichwertig:

Nr.	x	y	$2x + y$
1	h_1	h_2	$(h_1 + h_2) + h_1$
2	h_2	h_1	$2(h_1 + h_2) - h_1$
3	$-(h_1 + h_2)$	h_1	$-2(h_1 + h_2) + h_1$
4	$-(h_1 + h_2)$	h_2	$-(h_1 + h_2) - h_1$
5	h_2	$-(h_1 + h_2)$	$(h_1 + h_2) - 2h_1$
6	h_1	$-(h_1 + h_2)$	$-(h_1 + h_2) + 2h_1$

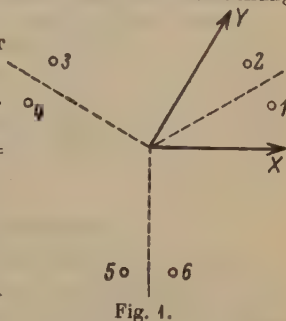


Fig. 1.

A hängt nur von $(2x + y)$ ab; diese Werte sind in der letzten Spalte eingetragen. Da $e^{\frac{2\pi i}{3}n} = e^{\frac{2\pi i}{3}(n \pm 3)}$ ist, sieht man, daß für die Punkte (1), (3), (5) einerseits und (2), (4), (6) andererseits sich dieselben A -Werte ergeben, und daß beide Werte konjugiert komplex sind. In der Summe werden sich also auch alle \Im_A enthaltenden Glieder wegheben.

$$\begin{aligned} \Sigma S &= Z \cdot \varepsilon (1 - \Re_C + \Re_A \Re_B - \Re_A \Re_B \Re_C) \\ &= Z \cdot \varepsilon (1 + \Re_A \Re_B) (1 - \Re_C), \end{aligned}$$

wenn Z die Anzahl gleichwertiger Punkte ist.

Man braucht somit nur die reellen Werte der Klammerausdrücke zu berücksichtigen, während das von den Imaginärteilen herrührende reelle Produktglied wegfällt. Ebenso fällt der Imaginärteil weg.

Setzt man

$$S = \varepsilon \cdot S_I \cdot S_{II}$$

$$S_I = \Re \varepsilon + e^{\frac{2\pi i}{3}(2h_1 + h_2)} e^{\frac{2\pi i}{3}h_3}$$

$$S_{II} = \Re \varepsilon - e^{\frac{2\pi i}{3}\frac{5}{3}h_3}$$

so erhält man folgende Werte:

$2h_1 + h_2$	h_3	S_I	h_3	S_{II}
$n \cdot 3$	gerade	2	0, 8, 16 .. = $m \cdot 8$	0
$n \cdot 3$	ungerade	0	4, 7, 9, .. = $m \cdot 8 \pm 4$	$1 + \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$\neq n \cdot 3$	gerade	$\frac{1}{2}$	2, 6, 10, .. = $m \cdot 8 \pm 2$	4
$\neq n \cdot 3$	ungerade	$\frac{3}{2}$	3, 5, 11, .. = $m \cdot 8 \pm 3$	$4 - \frac{1}{2}\sqrt{2}$
			4, 12, 20 .. = $m \cdot 8 \pm 4$	2

Für S ergibt sich hiermit das Schema

$2h_1 + h_2$	h_3	S	$2h_1 + h_2$	h_3	S
beliebig	$m \cdot 8$	0	$\neq n \cdot 3$	$m \cdot 8 \pm 4$	$\frac{3}{2}(1 + \frac{1}{2}\sqrt{2})$
$n \cdot 3$	ungerade	0	$\neq n \cdot 3$	$m \cdot 8 \pm 2$	$\frac{1}{2}$
$n \cdot 3$	$m \cdot 8 \pm 2$	2	$\neq n \cdot 3$	$m \cdot 8 \pm 3$	$\frac{3}{2}(1 - \frac{1}{2}\sqrt{2})$
$n \cdot 3$	$m \cdot 8 \pm 4$	-2	$\neq n \cdot 3$	$m \cdot 8 \pm 4$	4

Um die Summenglieder in $\varphi^{(1)}$ zu erhalten, muß man $h_1 h_2 h_3$ das reziproke Gitter durchlaufen lassen; es scheint zunächst, als ob sehr viele Glieder auftreten. Da aber wegen Verschwindens des Strukturfaktors die ganze Ebene $h_3 = 0$ sowie alle Punkte, für die $2h_1 + h_2 = n \cdot 3$ und h_3 ungerade sind, ausfallen, und da jeweils, außer den Punkten auf der h_3 -Achse, 12 gleichwertige Punkte zusammengefaßt werden können (6 in der Ebene h_3 und 6 in der entsprechenden $-h_3$), so sind doch nur sehr wenige Glieder beizuschreiben.

5. Nachbarschaftsverhältnisse im Atomgitter.

Für die Summation im Atomgitter geht man am besten so vor, daß man — beginnend bei den nächst gelegenen Atomen — die Atome mit gleichem Abstand R_{ll} vom Aufpunkt zusammenfaßt.

Man findet — mit R fortschreitend — folgende Punkte in der Kugel $R^2 = 2$ um (0 0 0) (vgl. auch die Nachbarschaftstabelle im Strukturbericht S. 79).

Ladung	Koordinaten	Anzahl	R^2
$-e$	0 0 $-\frac{2}{\sqrt{3}}$	4	3
	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	3	
	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	6	
$+e$	4 0 0	6	4
	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	6	
	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	6	
$-e$	0 0 $\frac{2}{\sqrt{3}}$	4	$\frac{2}{3}$
$-e$	4 0 $-\frac{2}{\sqrt{3}}$	6	
	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	3	
$+e$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	6	2

6. Bestimmung der Trennungsstelle η .

Die Trennungsstelle η , für die die Berechnung ausgeführt wird, soll einmal so gewählt werden, daß nur die zweite Reihe $\varphi^{(2)}$ merkliche Beiträge liefert; ein zweites Mal so, daß beide Reihen etwa gleich stark auftreten. In $\varphi^{(1)}$ ergibt sich als nächst gelegener Punkt im reziproken Gitter der Punkt

(0 0 2). Als kleinster Wert von h_a^2 tritt also $h_{a,02}^2 = \frac{4,5}{\delta^2}$ auf; und für die c -Potenz der Wert $e^{-1,5 \frac{\pi^2}{\eta^2}}$; als geeigneter Ansatz für η wird $\eta = \frac{\pi}{\sqrt{3}}$ ge-

wählt; dann ist $e^{-1,5 \cdot 3} = 0,04$ schon klein genug, um eine rasche Konvergenz von $\varphi^{(1)}$ zu verbürgen.

Für den Fall, daß beide Reihen gleichmäßig stark auftreten, wird als etwas größerer Wert $\eta = \frac{\pi}{\sqrt{2}}$ festgesetzt.

7. Berechnung des Potentials unter Bevorzugung der Summation

im Atomgitter. $\eta = \frac{\pi}{\sqrt{3}} = 1,814$.

Summe im reziproken Gitter.

$h_1 h_2 h_3$	Z	h_h^2	S	$e^{-3h_h^2}$	$\frac{Z \cdot S \cdot e^{-3h_h^2}}{h_h^2}$
0 0 2	2	4,5	2	0,044	0,028
1 0 1	12	4,708	2,5608	0,006	0,408
					$\Sigma = 0,436$

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\varepsilon} \varphi^{(1)} &= \frac{0,436}{\pi \cdot 1,633 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi}{\sqrt{3}} \\ &= 0,034 - 2,047 \\ &= -2,016. \end{aligned}$$

Summe im Atomgitter.

ε	Z	R	$\eta \cdot R$	Φ	$1 - \Phi$	$\frac{Z(1 - \Phi)}{R}$
—	4	0,642	1,114	0,884	0,116	0,759
+	12	1,000	1,814	0,990	0,010	0,125
—	4	1,024	1,854	0,991	0,009	0,009
—	9	1,178	2,127	0,997	0,003	0,020
+	6	1,444	2,565	0,9997	0,0003	0,004
						$\Sigma = -0,662$

$$\frac{\delta}{\varepsilon} \varphi^{(2)} = -0,662$$

$$\varphi_{Zn} = \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} = -2,678 \frac{\varepsilon}{\delta}.$$

8. Berechnung des Potentials mit gleichmäßiger Benutzung beider Reihen.

$$\gamma = \frac{\pi}{\sqrt{2}} = 2,221.$$

Summe im reziproken Gitter.

$h_1 h_2 h_3$	Z	h_h^2	S	$e^{-2h_h^2}$	$\frac{Z S e^{-2h_h^2}}{h_h^2}$
0 0 2	2	4,5	2	0,050	0,133
1 0 1	12	4,708	2,5608	0,033	0,595
1 0 2	12	2,833	$\frac{1}{2}$	0,003	0,015
1 0 3	12	4,708	0,433	0,004	0,004
					$\Sigma = 0,744$

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\varepsilon} \varphi^{(1)} &= \frac{0,744}{\pi \cdot 1,633 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi}{\sqrt{2}} \\ &= 0,167 - 2,507 = -2,340. \end{aligned}$$

Summe im Atomgitter.

ε	Z	R	$\eta \cdot R$	Φ	$1 - \Phi$	$\frac{Z(1-\Phi)}{R}$
—	4	0,612	1,360	0,946	0,054	0,355
+	12	1,000	2,221	0,998	0,002	0,020
—	1	1,021	2,267	0,9987	0,0013	0,001
—	9	1,173	2,605	0,9998	0,0002	0,002
						$\Sigma = -0,338$

$$\frac{\partial}{\varepsilon} \varphi^{(2)} = -0,338$$

$$\boxed{\varphi_{Zn} = \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} = -2,678 \frac{\varepsilon}{\delta} .}$$

9. Die Gitterenergie pro Mol.

Um die Gitterenergie für eine Basiszelle zu berechnen, bemerkt man, daß $\varphi_S = -\varphi_{Zn}$ ist. Dies ergibt sich durch Umbenennung der Atome. Indem man einen neuen 0-Punkt einführt, den man in den Punkt $(0 \ 0 \ \frac{5}{8})$ legt, und eine neue Achse $\bar{a}_3^1 = -a_3^1$, erhalten die Punkte der Basis die Koordinaten:

$$2S \left(\frac{0}{2} \ \frac{0}{2} \ \frac{0}{2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \right) \quad 2Zn \left(\frac{0}{2} \ \frac{0}{2} \ \frac{5}{8} - \frac{1}{2} = \frac{1}{8} \right).$$

Man hat also dieselben Koordinaten wie früher, nur hat sich das Vorzeichen der Ladungen in den Punkten umgekehrt. Also ist

$$\varphi_S = -\varphi_{Zn}.$$

Die Energie für die Basis ist

$$A = \frac{1}{2} (2\varepsilon_{Zn} \cdot \varphi_{Zn} + 2\varepsilon_S \cdot \varphi_{Zn}) = -2\varepsilon \varphi_{Zn}$$

$$A = -\frac{\varepsilon^2}{\delta} \cdot 5,356.$$

Da $\varepsilon = 2e$ (e = Elementarladung $4,77 \cdot 10^{-10}$ el. stat. Einheiten), so wird

$$A = -21,42 \frac{e^2}{\delta} \text{ erg.}$$

$$\boxed{\text{Die Energie für ein Molekül ist } = -10,71 \frac{e^2}{\delta} \text{ erg.}}$$

Die molare Gitterenergie erhält man hieraus durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl L .

Wählt man die bisher unbestimmte Länge δ gleich der Achse a , also

$$\delta = a = 3,84 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

$$\text{so wird } E = -\frac{10,71 \cdot (4,77 \cdot 10^{-10})^2}{3,84 \cdot 10^{-8}} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 0,239 \text{ cal.}$$

$$\boxed{\text{Molare Gitterenergie } E = -949 \text{ kg cal.}}$$

Herrn Prof. P. P. Ewald und Herrn Dr. C. Herrmann bin ich für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik.

Eingegangen am 12. Dezember 1930.

Dextro- und laevo-Rhamnitrhydrate, zwei enantiomorph kristallisierende Methylpentite.

Von Radim Nováček in Prag.

(Aus dem Mineralogischen Institute der Karls-Universität in Prag.)

(Mit 4 Textfiguren.)

Von Herrn Dr. F. Valentin wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. E. Votoček an der tschechischen technischen Hochschule in Prag zwei neue Formen (Antipode) des Rhamnitrhydrats, eines Zuckeralkohols (Methylpentits) von der chemischen Zusammensetzung $C_6H_{14}O_5 \cdot 3H_2O$ dargestellt. Die Herstellung und chemischen Eigenschaften sind in zwei Publikationen¹⁾ beschrieben worden, in denen auch schon die interessanten kristallographischen Verhältnisse erwähnt wurden.

Weit leichter zugänglich und in größerer Menge herstellbar ist die *l*-Form, welche aus wäßriger Lösung in gut ausgebildeten Individuen kristallisiert, deren Dimensionen bis 2 cm erreichen. Ihr Schmelzpunkt beträgt $69^\circ C$; die spezifische Rotation, mit 5,25 g der Substanz in 25 cm³ Wasser bestimmt, ist $[\alpha]_D = 8,83^\circ$.

Es wurden mehrere Kristalle des *l*-Rhamnitrhydrats auf dem zweikreisigen Goniometer gemessen mit folgenden Resultaten (die Angaben der Winkelwerte sind auf einkreisige Messungen umgerechnet):

Die Symmetrie der Kristalle ist rhombisch, und zwar der Ausbildung der Flächen (*hkl*) nach bispheonoidisch.

Die größte Anzahl der Kriställchen ist nach der Brachydiagonale *a* gestreckt (Fig. 1), oft auch nach der Basis *c*(001) oder einer der Brachydomenflächen *g*(021) tafelig. Seltener kommen auch solche tafelförmige Kristalle vor, deren Umriß quadratisch ist (Fig. 4) oder die sogar ein wenig nach der Makrodiagonale *b* gestreckt sind.

Außer einigen Vizinalen wurden folgende Formen festgestellt: *a*(100), *c*(001), *q*(011), *g*(021), *r*(101), *m*(110) und *p*(221).

Die dem Parameterverhältnis

$$a : b : c = 0,9947 : 1 : 1,1750$$

(aus den Winkeln *q:c* und *r:c* berechnet) entsprechenden theoretischen Werte, verglichen mit den gemessenen, sind in nachstehender Tabelle angeführt:

		Gemessen	Berechnet
<i>q:c</i>	(011):(001)	*49° 36'	—
<i>r:a</i>	(101):(100)	*40 15	—
<i>r:c</i>	(101):(001)	*49 45	—

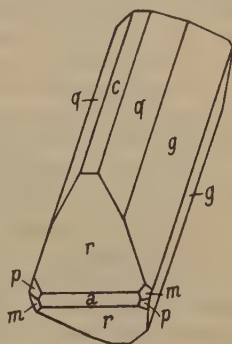


Fig. 1.

1) F. Valentin, Sur une nouvelle forme des deux rhamnites antipodes; Coll. trav. chim. Tchécosl. 2, No. 44, 689—696, 1930. — Bl. Acad. tchéque Sci. 1930.

		Gemessen	Berechnet
$m : a$	$(110) : (100)$	44 57	44° 51'
$g : c$	$(021) : (001)$	66 54	66 57
$g : q$	$(021) : (011)$	17 18	17 21
$g : g$	$(021) : (0\bar{2}1)$	46 5	46 6
$p : a$	$(2\bar{2}1) : (100)$	47 27	47-44

Über die Ausbildung der Flächen $c(001)$ und $g(021)$ wurde schon oben gesagt, daß sie die vorherrschenden Flächen der tafelförmigen Kristalle zu sein pflegen. Die Kante zwischen $q(011)$ und $g(021)$ ist sehr oft abgerundet und durch eine ganze Reihe von Vizinalen ersetzt. Auf allen Kristallen ist auch die Form $r(101)$ mit relativ großen Flächen ausgebildet, im Gegensatz zu den Flächen a , m und p , die insgesamt von geringem Ausmaße sind und nicht selten auch fehlen (besonders das Prisma m , das nur zweimal beobachtet wurde). Was die bisphenoidischen Flächen p betrifft, sind sie ausschließlich durch die linke Form vertreten und verraten so einen engen Zusammenhang der äußeren Form mit dem inneren Aufbau der Substanz.

Optisch sind die Kristalle des *l*-Rhamnittrihydrats (gleich wie die *d*-Form) zweiachsig, mit dem scheinbaren Achsenwinkel $2E_{Na} = 82\frac{3}{4}^\circ$ (am Konometer gemessen). Daraus folgt (Brechungsindizes siehe unten) $2V_{Na} = 52\frac{1}{2}^\circ$.

Die optische Achsenebene liegt im Makropinakoid (100) , die spitze Bisektrix α ist normal zur Basis (001) . — Sehr deutliche Dispersion $v > q$.

Von den Brechungsindizes wurden nur β und γ bestimmt (mittels Immersionsmethode), weil es wegen der Abwesenheit jeder Spaltbarkeit mit großen Schwierigkeiten verbunden war, richtig orientierte Blättchen zu bekommen. Außerdem verlieren die Kristalle in kurzer Zeit einen Teil des Kristallwassers, werden trüb, weiß und undurchsichtig, was auch die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt.

$$\alpha_{Na} \text{ (berechnet)} = 1,442$$

$$\beta_{Na} = 1,492 \quad \Delta \gamma_{Na} - \alpha_{Na} = 0,06$$

$$\gamma_{Na} = 1,505.$$

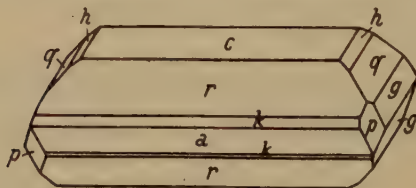
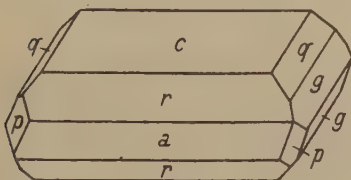


Fig. 2.

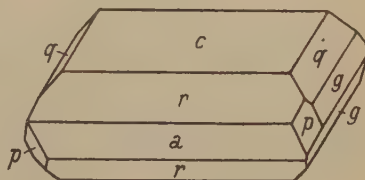
Die *d*-Form des Rhamnittrihydrats, die weit schwieriger herzustellen ist, kristallisiert auch aus wäßriger Lösung in vollkommenen Kristallen. Dieselben sind zum Unterschied von denen der *l*-Form mehr nach der Makrodiagonale b gestreckt (Fig. 2), obzwar auch die quadratischen Täfelchen nicht selten vorkommen (Fig. 3). Es ist klar, daß diese Unterschiede der Kristallausbildung nur durch etwas abweichende Kristallisationsbedingungen verursacht und ohne tiefere Bedeutung sind.

Die optischen Eigenschaften sind — mit Ausnahme des Sinnes der Rotation, die zu $[\alpha]_D = -8,89^\circ$ festgestellt wurde — absolut gleich. Ebenso bleibt der Schmelzpunkt, 69°C , ungeändert.

Goniometrisch wurden außer den Formen, die schon auf den *l*-Kristallen beobachtet wurden und von denen die Bisphenoide *p* nur mit rechten Formen vertreten sind (vgl. Fig. 3 und 4), noch schmale Flächen der Form *h*(203) und *k*(204) nachgewiesen.



l-
Fig. 3.



d-
Fig. 4.

In folgender Tabelle sind die gemessenen und aus dem Parameterverhältnis der *l*-Substanz

$$a:b:c = 0,9947:1:1,1750$$

berechneten Winkelwerte in Vergleich gebracht:

		Gemessen	Berechnet
<i>q</i> : <i>c</i>	(011):(004)	49° 36'	49° 36'
<i>g</i> : <i>c</i>	(021):(004)	66 50	66 57
<i>g</i> : <i>q</i>	(021):(011)	17 14	17 21
<i>h</i> : <i>c</i>	(023):(004)	38 32	38 4
<i>r</i> : <i>c</i>	(101):(004)	49 53	49 45
<i>r</i> : <i>a</i>	(101):(100)	40 7	40 15
<i>k</i> : <i>c</i>	(201):(004)	67 8	67 4
<i>k</i> : <i>a</i>	(201):(100)	22 47	22 56
<i>m</i> : <i>a</i>	(110):(100)	45 ca	44 51
<i>p</i> : <i>a</i>	(224):(100)	—	47 14
<i>p</i> :(010)	(224):(010)	47 29	47 32

Wie aus den oben erwähnten Tatsachen folgt, bieten uns die zwei Antipoden des Rhamnitrihydrats ein schönes und relativ seltenes Beispiel der enantiomorphen Ausbildung der Kristalle dar, die in vollem Einklang mit der optischen Aktivität und mit dem inneren stereochemischen Aufbau der beiden Antipode ist — wie es ausführlich von Pasteur¹⁾ besonders an der Weinsäure und den Tartaraten beobachtet und beschrieben wurde.

Der Vollständigkeit halber sei es hier nach der Mitteilung von H. Valentin auch bemerkt, daß die razemische Form des Rhamnits ohne Kristallwasser in sehr feinen mikroskopischen Nadelchen kristallisiert, deren Schmelzpunkt 117°C beträgt und die zu kristallographischen Messungen nicht geeignet sind.

Eingegangen den 4. Dez. 1930.

1) Vgl. z. B.: Oeuvres de Pasteur, réunies par Pasteur Vallery-Radot. Tome premier (Dissymétrie moléculaire). Paris 1922.

Bücherbesprechungen.

Bruno Sander: Gefügekunde der Gesteine mit besonderer Berücksichtigung der Tektonite. 352 S. 155 Abb. 245 Gefügediagramme. Wien, Julius Springer 1930.

In diesem Werke begrüßen wir die Zusammenfassung langjähriger Arbeiten des Verfassers auf dem Gebiete der Gefügeuntersuchung. Es ist ein Merkstein in der Geschichte dieses Wissenszweiges, man erkennt, daß das Pionierstadium mit seinen Einseitigkeiten und Fehlgriffen überwunden ist und man kann sich jetzt des neuen Werkzeuges der Forschung freuen.

Behandelt werden ganz allgemein Gesteinsgefüge, natürlich nehmen die mechanisch überprägten Gefüge den größten Raum ein und auch die folgende Besprechung soll sich hauptsächlich mit diesen beschäftigen.

Der allgemeine Teil ist beherrscht von einer genauen geometrisch-kinematischen Analyse des Verformungsvorganges, sowohl im homogenen wie im inhomogenen — im isotropen wie anisotropen Verformungsbereiche. Es ist ein wesentliches Verdienst Sanders, daß hier den Arbeiten Beckers, die viel zu wenig gewürdigt waren, ihr volles Recht wird. Grundlage der Untersuchung ist die Vorstellung Beckers von rotational strain. Das Ellipsoid, das im Laufe der Verformung aus einer Kugel entsteht, kann nicht bloß seine Dimension ändern, sondern auch Verdrehungen seiner Achsen erleiden. (Dem Leser wird allerdings dabei auffallen, daß das Koordinatensystem, gegen das solche Verdrehungen gemessen werden sollen, nicht definiert erscheint; denn in einem Körper, in welchem alle Richtungen ihre Winkel gegeneinander ändern, ist eine ausgezeichnete Lage für ein Koordinatensystem nicht findbar. Erst aus dem Kapitel über Dynamik geht — allerdings nicht ausgesprochen — hervor, daß das Koordinatensystem dynamisch verankert sein muß.)

Diese Verdrehung des Ellipsoides kann nun Richtungen, die nach der Symmetrie des Ellipsoides gleichwertig wären, für den Körper zu ungleichwertigen machen. Es wird z. B. gezeigt, wie Scherflächen mit ungleicher Geschwindigkeit durch den Körper rotieren können, womit auch die Möglichkeit gegeben ist, daß sie sich ungleich stark im Gefüge ausprägen. Als Grenzfall der, daß die eine Richtung maximale Schiebung überhaupt ihre Lage dem Körper gegenüber beibehält, und nur die andere sich durch den Körper durchdreht — Scherbewegung — einscharige Gleitung. Es ist für die Allgemeinstellung Sanders bezeichnend, daß er diesen Fall eben nur als Grenzfall betrachtet, dessen Verwirklichung nicht häufig sei. Es ist aber doch zu bemerken, daß das Bild des Strömens, das Sander S. 63 als Parallelerscheinung zur Verformung der Tektonite heranzieht, eben als rein einscharige Gleitung dargestellt wird. Es muß also doch zugegeben werden, daß diese Verformungsart eine Auszeichnung besitzt, — sie ist eben die einzige, die einen stationären Vorgang ermöglicht.

Ein weiteres Kennzeichen der Allgemeinheit der Betrachtungsweise Sanders ist, daß die tektonischen Vorgänge nicht bloß als ebene Vorgänge untersucht werden. Nicht bloß das Querprofil ist das Arbeitsfeld des Geologen — auch

im streichenden Schnitte sehen wir »Vorgänge«, die über das hinausgehoben sind, was der Geologe als streichende Störungen — von außen hinzugekommene Unregelmäßigkeiten — ansprechen möchte. Die Darstellungsweise solcher dreiachsiger Verformungen als Übereinanderlagern zweier strains mit gekreuzten Achsen ist kinematisch einwandfrei, aber es bleibt ein Gedankenexperiment, das die Gefahr mit sich bringt, daß man mit diesen zwei Strainkomponenten auch zwei Stressellipsoide verbinde, die voneinander unabhängig seien, nach Wahl eines oder das andere in Wirkung treten könne, was im allgemeinen nicht zulässig sein dürfte.

Einen weiten Raum nehmen in der Besprechung natürlich die Symmetrieeigenschaften ein, da diese es ja sind, die in den Gefügebildern zum Ausdruck kommen.

Bei heterogenen Verformungen wird der oben besprochenen Internrotation des Strainellipsoides, wobei das Ellipsoid oder Richtungen desselben im Körper rotiert, die Möglichkeit der Externrotation, Wälzung des Ellipsoides, mit samt dem Körper gegenüber gestellt.

Die Dynamik der Verformung als Parallele zur Kinematik ist absichtlich knapper gehalten. Es soll hier der Eindruck nicht verschwiegen sein, daß ihre Darstellung nicht homogen erscheint, der der Kinematik. Die verwendeten Begriffe, Pressung, schiefe Pressung usw. mögen wohl als Bilder für einen Beanspruchungsvorgang zulänglich sein, aber sie sind und bleiben Makrokosmos. Man ersieht es daraus, daß bei diesen Untersuchungen überall Grenzflächenbetrachtungen eine Rolle spielen. Als homogenes Gegenstück zum Strainellipsoid ist allein das Preßellipsoid hinstellbar und dieses wird nun einmal mit den Ausdrücken Pressung usw. nicht beherrscht; in Sanders Beispiel sieht man dies schon daran, daß immer noch die mehr oder weniger nachgiebige Unterlage in Diskussion gezogen werden muß.

Als Ergebnis der allgemeinen Untersuchungen kommt eine Diskussion der Schieferungstheorie heraus, welche die Vielgestaltigkeit der morphologischen Erscheinung betont und in der Erklärung von Einseitigkeiten ferne hält.

Im speziellen Teile ist nach einleitenden, allgemeinen methodischen Kapiteln der ungemein reiche Schatz messender Untersuchungen zusammenfassend dargestellt — die aus der Arbeit Sanders und seiner Schule hervorgegangen sind. Besonders an den Mineralien, Quarz, Kalzit, Glimmer wird gezeigt, wie im selben Falle doch an diesen mit verschiedenem inneren Regelungsmechanismus ausgestatteten Arten sich Diagramme ergeben, die in wesentlichen Zügen übereinstimmen.

Drei Grundtypen von Gefügediagrammen werden unterschieden: *S*-, *B*- und *R*-Diagramme.

Die *S*-Diagramme sind die, welche nach der bisherigen Scherflächentheorie der Schieferung zu erwarten sind. Ausgezeichnet ist eine Ebene in ihnen und in dieser Ebene eine Gerade — Scherfläche und Scherrichtung. Auf diese Elemente bezieht sich nach Art und Weise, wie es die Translation der Kristalle fordert, die Regelung.

Bedeutend häufiger aber als diese sind die *B*-Diagramme, in welchen die Auszeichnung der Ebene sich mehr und mehr verwischen kann — nurmehr eine Gerade bleibt beherrschend übrig — *B*, das Streichen — und das Gefügebild nähert sich zusehends mehr dem Zustande, daß dieses *B* als Rotations-symmetrieachse wirkt, Gürteldiagramme. Zweierlei Ursachen können diese

Gürtel bewirkt haben — Mehrscharigkeit der Gleitung mit mehr oder weniger gleicher Rotation beider Ebenen, wodurch nurmehr die gemeinsame Schnittgerade beider als beherrschend zum Ausdruck kommen kann — oder aber Externrotation gegenüber dem Kraftfelde um dieselbe *B*-Achse, wodurch natürlich die Rotationssymmetrie noch ausgesprochener wird, *R*-Diagramme.

Besonderes Interesse beansprucht auch hier wieder, daß in den Diagrammen sich Vorgänge nicht bloß in der Hauptbewegungsellipse, sondern auch im Streichen deutlich abbilden können als Bestätigung der im allgemeinen Teile erhobenen Forderungen nach der Möglichkeit solcher Forderungen.

Als schönes Ergebnis der Darstellung ist zu verzeichnen: die Diagramme, die bisher außer allgemeinen Angaben sehr viel Kopfzerbrechen machten, sind lesbar geworden, und niemand, der mit solchen Fragen arbeitet, wird an diesen Ergebnissen vorübergehen können.

Nur ein kleiner Teil des in dem Buch Enthaltenen konnte hier besprochen werden. Wer Sanders Einzelarbeiten kennt, wird messen können, wieviel wertvolle Angaben noch aus diesem Buche zu schöpfen sind.

W. Schmidt.

R. W. James: *X-Ray Crystallography*. Methuens Monographs on Physical Subjects. 88 Seiten. 10 × 17 cm. Preis 2/6 sh.

Richardsons Vorwort zu dieser Serie, die sich an Amateure oder Nichtspezialisten mit allgemeiner physikalischer Vorbildung wendet, schließt: from a consideration of the list of authors it is clear that the reader need have no doubt of the accuracy of the general accounts formed in these volumes. Dies ist selbstverständlich voll zu unterschreiben, darüber hinaus hat aber James eine sehr straff gefaßte und dabei doch sehr lesbare Einführung in sein Gebiet gegeben, die ohne jeden Ballast an Gelehrsamkeit bis zu der Ermittlung der Elektronenverteilung im Atom fortschreitet.

P. P. Ewald.

Autorenregister zu Band 76.

- | | |
|--|---|
| <p>Baier, E., 458.
 Berek, M., 396—430.
 Bernauer, F., 465.
 Borgström, L. H., 484—499.
 Bragg, W. Lawrence, siehe Warren, B. E.
 Brandenberger, E., 4—86, 322—334.
 Buckley, Harold E., 447—468.
 Buschendorf, Fr., 460.
 Clouse, J. H., 285 f.
 Correns, Carl W. und Geller, A., 286.
 Dunbar, C. and Machatschki, F., 433—446.
 Edelman, C. H., 469.
 Ehringhaus, A., 345—324.
 Geller, A., siehe Correns, Carl W.
 Göbel, L., 457.
 Goßner, B. und Mußnug, F., 525—528.
 Groß, B., 562—568.
 Hengstenberg, J. und Kuhn, R., 174—176.
 Hermann, C., 559—564.
 Hertel, E. und Römer, G. H., 467.
 Jackson, W. W. and West, J., 244—227.
 Johnsen, A., 456.
 Kalb, G., 386—395.
 Katoh, Nobuyuki, 223—234.
 Kratky, O., 264—276, 517—524.
 Kuhn, R., siehe Hengstenberg, J.
 Kunitz, W., 462.
 Laves, F., 277—284, 453.
 Leonhardt, J., 252—260.
 Levi, G. R. e Scherillo, A., 434—452.</p> | <p>Machatschki, F., siehe Dunbar, C.
 Machatschki, F., 475.
 Maier, P., 529—544.
 Mauguin, Ch., 542—558.
 Menzer, G., 454.
 Meyer, Irmg., siehe Schloßmacher, K.
 Möller, H., 500—546.
 Mügge, O., 359—369.
 Mußnug, F., siehe Goßner, B.
 Niggli, Paul, 235—254, 476.
 Nováček, R., 569—574.
 Novák, Jiří, 469—473.
 Patterson, A. L., 477—486, 487—200.
 Perlitz, H., 473.
 Römer, G. H., siehe Hertel, E.
 Scherillo, A., siehe Levi, G. R.
 Schloßmacher, K., 370—376.
 Schloßmacher, K. und Irmg. Meyer, 377—385.
 Schubnikow, A., 469.
 Schusterius, C. A., 455.
 Schwietring, Fr., 87—132.
 Seifert, H., 455.
 Stoicovici, Eugen, 340—344.
 Strassen, H. zur, 335—358.
 Theilacker, Walter, 303—309.
 Warren, B. E. and Bragg, W. Lawrence, 204—240.
 West, J., siehe Jackson, W. W.
 Zachariasen, W. H., 289—302.</p> |
|--|---|

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher im Band 76 besprochen worden sind.

- | | |
|---|--|
| <p>Eucken, A., 479.
 Hock, K., 288.
 James, R. W., 574.
 Kirchner, F., 287.
 Linck, A. E., 287 f.</p> | <p>Plotnikow, J., 480.
 Sander, B., 572.
 Thibaud, J., 477.
 Trillat, J. J., 477.
 Wyckoff, R. W. G., 288.</p> |
|---|--|

Sachregister zu Band 76.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

Adular 427, 429, 430.
 Aragonit 403—428, 432.
 Axitit 427, 428, 430, 431.

B.

$B_{10}H_{14}$ 500—516.
 Bariumnitrat 447—468.
 Bleinitrat 447—468.
 Boracite 286.
 1, 4- (*p*-) Bromanilinbromostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$ 537.
 1, 4- (*p*-) Bromanilinchlorid-Zinnbromid,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnBr_4$ 536.
 1, 3- (*m*-) Bromanilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 532.
 1, 2- (*o*-) Bromanilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 530.
 1, 4- (*p*-) Bromanilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 535.

C.

Calcium-Chromat 285 f.
 1, 3- (*m*-) Chloranilinbromostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$ 534.
 1, 4- (*p*-) Chloranilinbromostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$ 534.
 1, 4- (*p*-) Chloranilinchlorid-Zinnbromid,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnBr_4$ 534.
 1, 3- (*m*-) Chloranilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 534.
 1, 4- (*p*-) Chloranilinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 533.
 Chloro- u. Bromostannate d. subst. Ani-
 line 529—544.
 Chloro- u. Bromostannate der Toluidine
 529—544.
 Chrysotil 201—210.

D.

Danburit 433—446.
 Diopsid 223—227.
 Dioplas 528.

F.

Friedelit 525—526.

G.

Gips 427, 429, 430.
 Glimmer 427, 429, 430.

K.

Kalkspat 94, 92, 93, 94, 97, 98.
 Kupfer-Arsen-Legierungen 228—234.
 Kupfervitriol 427, 428, 430, 431.

L.

Legierungen Kupfer-Arsen 228—234.

M.

Methylbixin 474—476.
 Muscovit 244—227.

P.

Pyrosmalith 525—528.

Q.

Quarz 94, 92, 94, 97.

R.

d- und *e*-Rhamnittrihydrate 569.

S.

α -Schwefel 469—473.
 Skapolith 484—499.

T.

Talk 225, 226, 227.
 1, 4- (*p*-) Toluidinbromid-Zinnchlorid,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnCl_4$ 544.
 1, 3- (*m*-) Toluidinbromostannat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$ 539.
 1, 2- (*o*-) Toluidinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 538.
 1, 3- (*m*-) Toluidinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 538.
 1, 4- (*p*-) Toluidinchlorostannat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ 539.
 1, 4- (*p*-) Toluidinchlorotelluriat,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2TeCl_4$ 540.
 Topas 427, 429, 430.
 Tremolit 223—227.

W.

Weinsäure 427, 429, 430.
 Wolfram 253—257.

Z.

Zucker 427, 428, 430, 431.

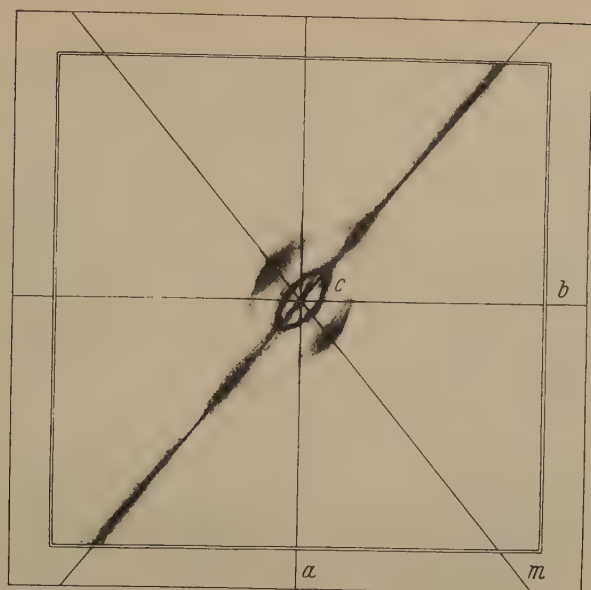


Fig. 1.

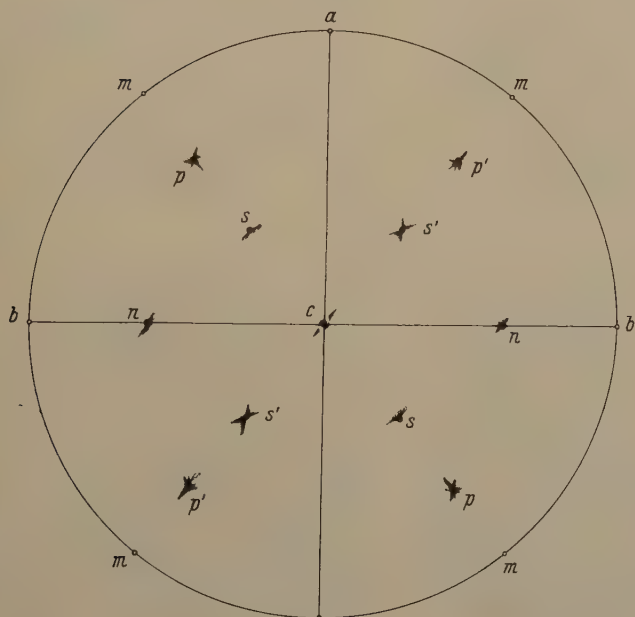


Fig. 2.



Fig. 1.



Fig. 2.

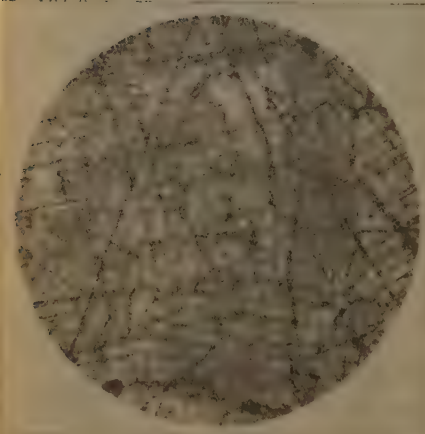


Fig. 3.



Fig. 4.

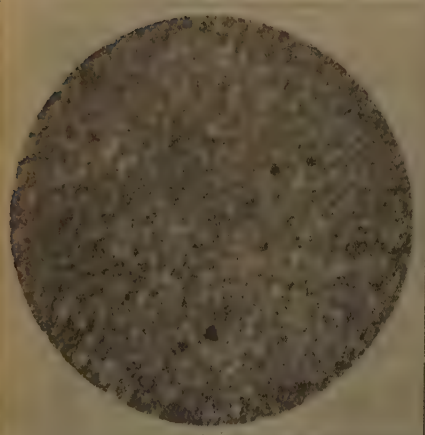


Fig. 5.

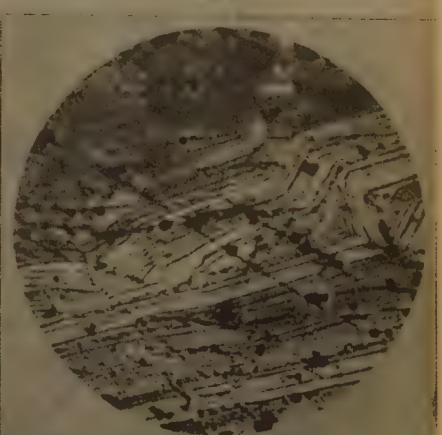


Fig. 6.

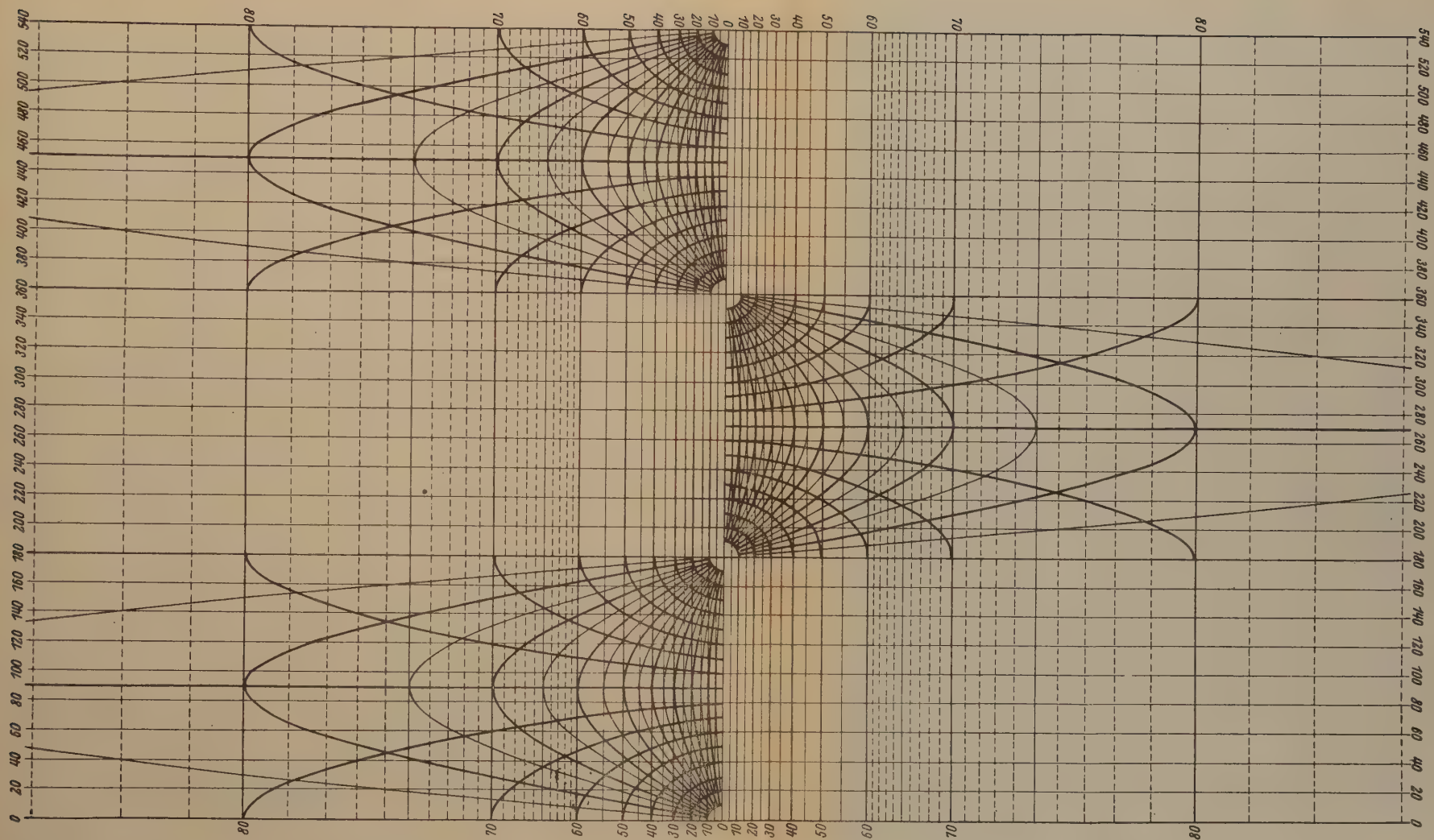
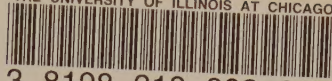


Fig. 6. Projektionsnetz für die winkeltreue Zylinderprojektion.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 803 887

7W

